ENCYCLOPÉDIE CHIMIQUE

PUBLIÉE SOUS LA DIRECTION DE

M. FREMY

Membre de l'Institut, professeur à l'École polytechnique, directeur du Muséum
Membre du Conseil supérieur de l'Instruction publique

PAR UNE RÉUNION

D'ANCIENS ÉLÈVES DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, DE PROFESSEURS ET D'INDUSTRIELS

ET NOTAMMENT DE

MM. **ARSON** et **AUDOUIN**, ingénieurs en chef des travaux chimiques à la Compagnie parisienne du Gaz
H. BECQUEREL, répétiteur à l'École polytechnique; **BERTHELOT**, sénateur, membre de l'Institut
BOUILLET, ing. direct. de la maison Christophle; **M. BOURGEOIS**, préparat. du cours de chim. organ. au Muséum
BOURGOIN, professeur à l'École de pharmacie; **BOUTAN**, ingénieur des mines
CAMUS, directeur de la Compagnie du Gaz; **AD. CARNOT**, directeur des études de l'École des mines
CHASTAING, pharm. en chef de la Pitié; **CLEVE**, prof. à l'Université d'Upsal; **CH. CLOEZ**, répét. à l'Éc. polytech.
CUMENGE, ingén. en chef des mines; **CURIE (J.)**, maître de confér. à la Faculté des sciences de Montpellier
DEBIZE, ingénieur en chef des manufactures de l'État; **DEBRAY**, membre de l'Institut
DECAUX, directeur des teintures des manufactures de l'État; **DEHÉRAIN**, professeur au Muséum
DITTE, profess. à la Faculté des sciences de Caen; **DUBREUIL**, président de la Chambre de commerce à Limoges
DUCLAUX, professeur à l'Institut agronomique; **DUQUESNAY**, ingénieur des manufactures de l'État
EUVERTE, direct. des forges de Terre-Noire; **FUCHS**, ingénieur en chef des mines
DE FORCRAND, docteur ès sciences; **GAUDIN**, ancien élève de l'École polytechnique, professeur de chimie
GIRARD, directeur du Laboratoire municipal; **GRANDEAU**, direct. de la station agron. de Nancy
L. GRUNER, inspecteur général des mines; **GUNTZ**, docteur ès sciences
HENRIVAUX, directeur de la manufacture des glaces de Saint-Gobain; **JOANNIS**, docteur ès sciences
JOLY, maître de conférences à la Sorbonne; **JOULIE**, pharmacien en chef de l'hospice Dubois
JUNGFLEISCH, prof. à l'École de pharm.; **KOLB**, administrat. de la Soc. des manuf. des produits chim. du Nord
LEMOINE, ingénieur en chef des ponts et chaussées, répétiteur à l'École polytechnique
LEIDIE, pharm. en ch. de l'hôpital Necker; **LODIN**, ing. des mines; **MALLARD**, profess. à l'École des mines
MARGOTTET, professeur à la Faculté des sciences de Dijon
MARGUERITTE, président du Conseil d'administration de la Compagnie parisienne du Gaz
MARGUIN, ancien élève de l'École polytechnique; **MATHEY**, directeur des houillères de Blanzy
MEUNIER (Stanislas), aide naturaliste au Muséum
MEUNIER (J.), docteur ès sciences, chef de trav. chim. à l'École Centrale; **MOISSAN**, agrégé à l'École de pharm.
MOUTIER, examinateur de sortie à l'École polytechnique; **NIVOIT**, prof. à l'École des ponts et chaussées
ODENT, anc. élève de l'École polytechnique; **OGIER**, direct. du laboratoire de toxicologie à la préfect. de police
PABST, chim. princ. du Laboratoire municipal; **PARMENTIER**, prof. à la Faculté des sciences de Montpellier
PÉCHINAY, directeur des usines de prod. chim. du Midi; **PERSOZ**, directeur de la condition des soies
POMMIER, industriel; **PRUNIER**, prof. à l'École de pharmacie; **RIBAN**, direct. du labor. de chimie à la Sorbonne
SABATIER, prof. à la Faculté des sciences de Toulouse; **SARRAU**, prof. à l'École polytechnique
SCHLAGDENHAUFFEN, prof. à la Faculté de méd. de Nancy; **SCHLOESING**, prof. au Cons. des arts et métiers
SOREL, ancien ingénieur des manufactures de l'État; **TERREIL**, aide naturaliste au Muséum
TERQUEM, professeur à la Faculté de Lille; **URBAIN**, répétiteur à l'École Centrale des arts et manufactures
VERNEUIL, professeur de chimie; **VIEILLE**, ing. des poudres et salpêtres
VILLIERS, agrégé à l'École de pharmacie; **VINCENT**, professeur à l'École centrale
VIOLLE, prof. à la Faculté des sciences de Lyon, et **WELDON**, membre de la Société royale de Londres, etc., etc.

TOME III. — **MÉTAUX**

12e CAHIER

Cobalt et Nickel

Par M. J. MEUNIER

Chef de travaux chimiques à l'École Centrale.



PARIS

Vve CH. DUNOD, ÉDITEUR

LIBRAIRE DES CORPS NATIONAUX DES PONTS ET CHAUSSÉES, DES CHEMINS DE FER
DES MINES ET DES TÉLÉGRAPHES

49, Quai des Augustins, 49

1889



COBALT

Par M. J. MEUNIER

Chef de travaux chimiques à l'École centrale.

HISTORIQUE.

Quelques-unes des pierres bleues artificielles fabriquées par les Égyptiens et désignées sous le nom de *chesbet* ou *chesteb* sont à base de cobalt comme l'indique l'*Histoire de la chimie* de Hœfer (1), et comme le montrent les analyses de Clemmer. Davy a reconnu ce fait pour les verres grecs et romains, et Théophraste semble même parler explicitement du bleu de cobalt, sous le nom de bleu mâle (2).

Le mot « cobalt » se trouve dans les écrits de Basile Valentin, ainsi que dans ceux de Paracelse. Il était employé, à cette époque, pour désigner soit un mauvais génie qui hantait les mines et les rendait improductives, soit une certaine classe de minerais qui n'ont pas été décrits avec assez de précision pour que l'on puisse les reconnaître aujourd'hui.

Depuis le seizième siècle, on se sert couramment des minerais de cobalt pour préparer le smalt destiné à colorer le verre en bleu. Un verrier allemand, du nom de Schurer, passe pour l'avoir appliqué le premier à cet usage, en 1540.

En 1733, Brandt isola ce métal, sans pouvoir l'obtenir pur.

ÉTAT NATUREL.

Les principaux minéraux qui contiennent du cobalt peuvent être classés de la manière suivante :

Oxydes,	Sulfures,
Séléniures,	Arséniures,
Sulfoarséniures,	Sulfates,
Arséniates,	Carbonates.

(1) Tome I, p. 65, 2e édition, 1886.
(2) Berthelot, *Origines de l'alchimie*, p. 218 et 220.

Nous parlerons également des principaux produits industriels où l'on rencontre le cobalt et des substances où l'on en a reconnu la présence.

OXYDE NATUREL, ASBOLITE OU ERDKOBALT.

L'asbolite ou cobalt terreux est un minerai de manganèse renfermant une proportion plus ou moins considérable de cobalt. On le rencontre fréquemment presque à fleur du sol sous la forme de filons noirs constitués par une terre très dense, soluble dans l'acide chlorhydrique, ou mieux l'eau régale, et laissant, ainsi que je l'ai constaté sur un échantillon venant du midi de la France, un résidu formé de kaolin et de fer chromé en paillettes cristallines, attaquables seulement par le bisulfate de potasse fondu.

La densité de l'asbolite est 2,2 et elle peut contenir jusqu'à 32 pour 100 de protoxyde de cobalt.

Analyses de Wackenroder, Klaproth, Döbereiner, Rammelsberg.

SULFURES.

Les sulfures de cobalt naturels se rencontrent rarement. Ils sont solubles dans l'acide azotique ; réduits sur le charbon, ils donnent un globule magnétique et colorent en bleu la perle de borax.

Les différentes variétés sont :

La syépoorite ou coboldine qui vient de l'Inde et contient 65 pour 100 de cobalt ;

La linnœite de Siegen, en Saxe, ou lisgénite de Dana, contenant 22 pour 100 ;

La carrolite, originaire du Maryland, en contient environ 40 pour 100.

La linnœite cristallise en cube et en octaèdre; elle est mâclée suivant les faces de l'octaèdre, et possède un clivage imparfait suivant les faces du cube. Elle a des reflets métalliques, avec une teinte rougeâtre ou jaunâtre. Sa densité varie de 4,8 à 5. Elle a été analysée par Hisinger et Wernekink.

SÉLÉNIURE, TILKÉRODITE.

On ne connaît que cette variété, encore est-ce un minerai de plomb cobaltifère. La tilkérodite ou clausthalite cobaltique renferme 64,2 pour 100 de plomb et 3,1 pour 100 de cobalt.

Au tube fermé, elle produit un sublimé de sélénium ; sur le charbon elle donne l'enduit du sélénium et du plomb et colore la flamme en bleu d'azur ; l'essai ne fond pas complètement et donne les réactions du fer et du cobalt.

ARSÉNIURE, SMALTINE.

La *smaltine*, qu'on appelle aussi *skuttérudite*, *pyrite tessérale*, *pyrite arséni-cobaltique*, est cristallisée dans le système cubique ; elle présente les faces du cube, de l'octaèdre, du dodécaèdre rhomboïdal, du trioctaèdre, etc.; mais ce sont celles du cube et de l'octaèdre qui dominent. Elle possède un clivage net suivant les faces du cube, un autre incertain suivant celles du dodécaèdre rhomboïdal.

On la trouve souvent aussi en masses compactes et fibreuses. Sa densité est 6,8; sa dureté, 6. Elle est assez brillante et sa teinte est gris bleuté.

Rammelsberg a distingué plusieurs variétés, parmi lesquelles l'une contenant du bismuth porte le nom de *bismuthcobalterz*.

Caractères chimiques de ces arséniures. — Ils sont attaqués par l'acide azotique et laissent un résidu d'acide arsénieux. Au tube fermé, ils donnent un anneau d'arsenic, au tube de grillage un sublimé cristallin d'acide arsénieux. Quelques-uns laissent dégager de l'acide sulfureux et peuvent même, s'ils sont pulvérisés convenablement, se transformer pendant l'oxydation en arséniates basiques de cobalt. Sur le charbon, ils fondent avec dégagement de fumées arsenicales en un bouton métallique noir, grisâtre, magnétique, cassant. Ils communiquent à la perle de borax une coloration d'un beau bleu.

Le bismuthcobalterz donne au tube ouvert un dégagement très net de gaz sulfureux, facile à reconnaître au papier de tournesol Sur le charbon, il forme une croûte, dégage de l'arsenic et laisse un enduit jaune brun de bismuth.

Ils ont été analysés par Scheerer et Wöhler.

SULFOARSÉNIURES, COBALTINES, COBALTGLANZ.

La cobaltine est un des plus riches minerais de cobalt utilisé. On la rencontre surtout à Tunaberg, en Suède, où se trouve une mine de cobalt très importante.

Elle est cristallisée en octaèdre, dodécaèdre pentagonal, icosaèdre, rarement en cube. Elle présente, comme la pyrite, les facettes de l'hémiédrie parallèle.

Principales variétés :

a. *Cobaltine, glanzcobalt.*
b. *Glaucodote du Chili.*
c. *Danaïte* ou *arsénio-pyrite cobaltique.*
d. *Gersdorffite*, minerai de nickel.

La cobaltine contient en moyenne 35,8 pour 100 de cobalt; ce métal peut, du reste, être remplacé par quelques centièmes de fer.

La danaïte en contient 6,3 pour 100.

Le poids spécifique de ces substances varie de 6 à 6,3; la dureté est 5,5.

Caractères chimiques des sulfoarséniures. — Ils se dissolvent dans l'acide azotique en donnant une coloration rose à la dissolution et en laissant un résidu d'acide arsénieux. Ils donnent aussi de l'acide arsénieux et de l'acide sulfureux par le grillage, sur le charbon de l'arsenic et du soufre et un bouton grisâtre manifestant à la perle de borax les réactions du cobalt et du fer. Le globule obtenu par la fusion de la glaucodote est fortement magnétique. En soumettant ces globules à des traitements successifs à la perle de borax, on obtient, mais faiblement, les réactions du nickel.

Chauffés au rouge blanc dans un creuset brasqué, ils perdent 32 pour 100 de sulfure d'arsenic, se transforment ainsi en $AsCo^2S$, puis la température continuant à s'élever, ils perdent leur soufre à l'état de sulfure de carbone, suivant Gmelin, et se transforment en un arséniure de cobalt Co^2As retenant de 5 à 6 pour 100 de soufre (Berthier).

Analyses : Stromeyer, Schnabel, Huberth, Patera, Elbinghaus, Heidingsfeld.

SULFATE, BIEBÉRITE OU RHODALOSE, $CoO,SO^3 + 7HO$.

Elle se présente sous la forme d'une masse rose efflorescente, assez soluble dans l'eau ou en petits cristaux. Quand elle est pure, elle renferme 25,5 pour 100 de cobalt, mais elle contient souvent de la magnésie, en sorte que Winkelblec la considère comme un sel double de magnésie et d'oxyde de cobalt $(CoO,MgO)2SO^3 + 7HO$ contenant 20,8 pour 100 de cobalt.

ARSÉNIATES, ÉRYTHRINE, KOBALTBLUTHE.

L'érythrine se présente sous forme de prismes allongés rouges, groupés en faisceaux et formant des aiguilles isomorphes avec la vivianite. On remarque les faces h^1, g^1, m, h^5 et h^7. Angles : $mg^1 = 55°9'$; $h^5 h^5 = 130°10'$; $h^7 h^7 = 94°12'$; angles des axes $= 118°24'$. Clivage parallèle à g^1 ; assez grande friabilité ; densité, 2,95 ; dureté, 1,5 à 2,5.

L'érythrine comprend plusieurs variétés : la *variété terreuse* ou *kobaltbeschlag*, qui contient de l'acide arsénieux (Kersten) ; la *variété bleue* ou *lavendulane*, renfermant du cuivre ; la *rosélite*, arséniate de cobalt et de chaux.

Caractères de ces espèces. — Les cristaux d'érythrine de Sehneeberg se déshydratent quand on les chauffe, et prennent pendant le refroidissement une couleur d'un violet sale foncé. A plus haute température, ils perdent de l'acide arsénique et noircissent.

L'érythrine terreuse donne au matras de l'eau et de l'acide arsénieux.

La lavendulane perd de l'eau par la chaleur et devient lamellaire, elle prend une couleur bleuâtre à froid ; sur le charbon, elle fond en répandant une forte odeur arsenicale.

Analyses : Bucholz, Laugier, Kersten, Lindaker et de Dana.

CARBONATE, REMINGTONITE.

La *remingtonite* est le carbonate de cobalt cristallisé avec un équivalent d'eau. On la trouve répandue sous forme d'enduit à Carrill, au Maryland (Booth).

PRINCIPAUX PRODUITS INDUSTRIELS OU L'ON RENCONTRE DU COBALT.

a. — Le smalt découvert vers 1540, par un verrier bohémien, Christoph Schuerer, au seizième siècle, est obtenu en fondant un mélange de minerais de cobalt avec du sable et du carbonate de potasse.

D'après les analyses de Ludwig, le smalt de Norwège et celui d'Allemagne contiennent 6,5 pour 100 de protoxyde de cobalt.

b. — Speiss de cobalt se dépose dans les creusets où la préparation du smalt est effectuée.

c. — Speiss de nickel provient de la fusion des minerais riches en nickel. Il renferme, outre du nickel, du cobalt, du fer et parfois du cuivre, du plomb et de l'antimoine.

d. — Speiss de plomb renferme du fer, du nickel et du cobalt et les métaux qui d'ordinaire accompagnent le plomb.

e. — Speiss affiné possède sensiblement la composition représentée par la formule : $(Ni.Co)^4AS$.

Stromeyer a trouvé du cobalt dans un échantillon de fer météorique provenant du cap de Bonne-Espérance; une pluie rouge de sang, tombée dans les environs de Bruges, en 1819, aurait contenu du chlorure de cobalt en dissolution. On a signalé la présence du cobalt dans le grès supérieur du bassin de Paris (duc de Luynes); dans certains terrains du département de la Vendée (Landais), dans l'eau minérale de Neyrac (Henry), dans le fer de Cleveland (Angleterre).

On le rencontre aussi en petite quantité dans le plomb sélénié, dans la cérite (Berzelius), dans le bioxyde de manganèse (Gregory, Völcker) et dans la pyrite (Kuhlmann).

TRAITEMENT DES MINERAIS DE COBALT ET SÉPARATION DES MÉTAUX ÉTRANGERS.

Les minerais de cobalt sont principalement utilisés à la préparation du bleu de cobalt, dit *smalt* ou *azur*. C'est le sulfoarséniure qu'on emploie surtout pour cet usage. On le grille pour volatiliser la plus grande partie du soufre et de l'arsenic, et on obtient ainsi le *safre*. Fondu au creuset avec du sable et du carbonate de potasse, le safre est transformé en smalt, et la majeure partie des métaux qui accompagnent le cobalt s'agglomèrent au fond du creuset

et constituent le *speiss*. Le safre peut contenir du bismuth, de l'étain, du cuivre, du manganèse, du nickel, du fer et de l'arsenic. Pour retirer le cobalt de ces produits, on les dissout, soit dans l'acide nitrique, soit dans l'acide sulfurique ou dans l'acide chlorhydrique, additionnés d'acide nitrique, et on soumet la solution à l'un des traitements suivants :

1° On évapore à siccité la solution nitrique, on dissout l'acide arsénique formé dans une quantité d'eau suffisante, et on sépare par l'hydrogène sulfuré le reste de l'arsenic, ainsi que le cuivre, le bismuth et l'étain (Laugier). Pour séparer le fer et le nickel, on précipite par le carbonate de potasse et on traite le précipité lavé par une dissolution d'acide oxalique en excès, dans laquelle l'oxyde de fer seul se dissout. On reprend ensuite le mélange d'oxalate de nickel et de cobalt par l'ammoniaque, on agite et on chauffe pour les dissoudre, puis on abandonne à l'air la dissolution filtrée pendant quelques jours; l'oxalate double de nickel et d'ammoniaque seul se dépose (Laugier). Si la liqueur primitive contenait du manganèse, il aurait été séparé, parce que l'oxalate de manganèse n'est pas soluble dans l'ammoniaque, et qu'une solution ammoniacale de manganèse précipite à l'air de l'oxyde de manganèse (Otto).

2° On traite la solution nitrique par le carbonate de potasse jusqu'à ce que le cobalt commence à se précipiter; on filtre, pour séparer l'arséniate de fer, puis on ajoute à la solution chaude du bioxalate de potasse. Au bout de quelques heures, l'oxalate de cobalt se dépose, entraînant seulement un peu d'arséniate de cobalt, tandis que le fer et la majeure partie de l'arsenic et du nickel restent en dissolution. On lave le précipité avec de l'acide nitrique étendu, pour dissoudre l'arséniate de cobalt (Quesneville). En faisant bouillir la solution avec l'oxalate de potasse, on obtient plus rapidement le dépôt de l'oxalate de cobalt, mais il se dépose aussi de l'oxalate de cuivre, qu'on enlève par l'hydrogène sulfuré (Hess).

On peut séparer le nickel comme il est indiqué dans la méthode précédente, ou, s'il se trouve en petite quantité, chauffer avec un peu d'ammoniaque, qui dissout l'oxalate de nickel en se colorant en bleu.

3° On traite la solution par un sel de fer au maximum, pour déterminer la formation de l'arséniate de fer qu'on précipite ensuite par addition, soit de carbonate de potasse, soit de carbonate de chaux ou même d'un lait de chaux. On se débarrasse du bismuth et du cuivre en solution par l'hydrogène sulfuré (Berthier).

4° Le cobalt arsenical finement pulvérisé est fondu avec 3 parties de potasse et 3 parties de soufre. Il se forme ainsi du sulfure de cobalt insoluble et du sulfure d'arsenic soluble dans le sulfure alcalin. Il faut ménager la température de manière à ne pas fondre le sulfure de cobalt, qui s'agglomérerait et deviendrait d'un lavage difficile. On recommence une seconde fois cette opération, en se servant d'un mélange de sulfate de potasse et de charbon. Le résidu est lavé avec soin; il retient du plomb et du cuivre séparables par l'hydrogène sulfuré (Wœlher), et du sulfure de nickel qu'on peut éliminer au moyen de l'azotite de potasse (Stromeyer). (Voy. aux MÉTHODES ANALYTIQUES.)

5° On fait fondre, dans un creuset de terre ou de fer, 3 parties de bisulfate de potasse, et on y projette, par portions, le minerai réduit en poudre fine et

grillée. Quand la masse s'est épaissie, on élève un peu la température et on la maintient tant qu'il se dégage des fumées d'acide sulfurique. On retire la masse du creuset au moyen d'une cuiller en fer, on la pulvérise et on la traite par l'eau. Il se dissout du sulfate de cobalt et de potasse, tandis que le fer et l'arsenic demeurent insolubles à l'état d'arséniate. Il convient de calciner le résidu avec un peu de sulfate de fer et de salpêtre, pour rendre soluble l'arséniate de cobalt qui aurait pu se former. L'antimoine, le bismuth et le cuivre sont séparés par l'hydrogène sulfuré. Le nickel reste à l'état de sulfate double de nickel et de potasse insoluble, à moins qu'une température trop élevée n'ait décomposé ce sel (Liebig).

6° On fait détoner 1 partie de minerai avec 3 parties de salpêtre, et on dissout à l'eau l'arséniate de potasse formé (Hermbstädt). On peut aussi le griller en présence du charbon, puis, en second lieu, avec du salpêtre mélangé de chaux sodée, on sépare ainsi presque complètement l'arsenic. En ajoutant, avec précaution, du chlorure de calcium à la solution, on précipite de l'oxyde de cobalt (Patera).

D'après Otto, l'addition de chlorure de calcium détermine la précipitation successive du manganèse, du cobalt et du nickel.

7° On peut aussi obtenir du cobalt à l'état de chlorhydrate de roséocobaltiaque exempt de métaux étrangers : on dissout, pour cela, le minerai dans l'acide azotique, on ajoute du sel ammoniac en grande quantité et on sature par l'ammoniaque; on fait barboter de l'air ou de l'oxygène dans la solution et bouillir avec un excès d'acide chlorhydrique, le chlorhydrate de roséocobaltiaque se dépose (Claudet). Dans ce procédé, l'ammoniaque précipite d'abord de l'arséniate de fer.

8° Les terres de cobalt noires, désignées en Allemagne sous le nom de *Erdkobalt*, se rencontrent assez fréquemment. La quantité de cobalt qu'elles renferment est variable, et associée avec une proportion toujours considérable d'oxydes de fer, de manganèse, d'alumine et de silice. On peut leur appliquer le traitement suivant :

On traite la terre par l'acide nitrique, qui dissout le cobalt, en même temps que du fer et du manganèse. On évapore à siccité, et on calcine très doucement pour décomposer le nitrate de fer formé. On reprend par l'eau chaude, et on additionne d'acétate de soude la dissolution acide ainsi obtenue ; on porte à l'ébullition pour précipiter le fer à l'état d'acétate basique de fer, et, quand le fer a été séparé, on précipite le cobalt par un courant d'hydrogène sulfuré, en ajoutant un peu d'ammoniaque pour déterminer la précipitation du sulfure de cobalt. Le manganèse reste ainsi tout entier dans la solution (Wackenroder).

9° *Séparation au moyen du sulfate de fer.* — On peut séparer le cobalt en se basant sur le mode de décomposition du sulfate de fer en présence des oxydes de cobalt et sur la stabilité relative du sulfate de cobalt, beaucoup plus grande que celle des sulfates des métaux du même groupe. Les minerais sont broyés et traités, à chaud, par une solution de sulfate de fer; de l'oxyde de fer se dépose, et le cobalt passe, dans la solution, à l'état de sulfate. La quantité de sel ferrique employée doit être proportionnelle à la richesse du minerai.

On peut aussi calciner modérément un mélange de minerai et de sulfate de fer solide; le fer passe à l'état d'oxyde et le cobalt à l'état de sulfate; on l'extrait en épuisant par l'eau le produit de la calcination (Herrenschmidt et Marmaduke).

PRÉPARATION DU COBALT.

RÉDUCTION DES OXYDES.

On ne peut réduire les oxydes de cobalt par le charbon en poudre, car on obtient de la sorte un régule chargé de carbone.

1° *Procédé de Berthier.* — L'oxyde de cobalt est porté à la température du rouge, en présence d'un mélange de silice, d'alumine et de chaux, et se transforme ainsi en un culot métallique fondu, très magnétique, malléable comme la fonte douce, à cassure fibreuse et d'une couleur tout à fait semblable à celle du nickel.

On arrive au même résultat en recouvrant l'essai d'une couche d'argile et en chauffant au chalumeau oxhydrique (Clarke).

D'après Winckler, on obtiendrait la réduction à la température du rouge, produit au moyen du charbon de bois, en mélangeant intimement du sous-oxyde de cobalt avec 10 à 12 pour 100 d'empois d'amidon.

2° *Réduction par l'hydrogène.* — Sous l'influence d'un courant d'hydrogène, l'oxyde de cobalt est transformé en sous-oxyde à 125 degrés; la réduction est encore partielle à 197 degrés, mais elle est totale avant 320 degrés (W. Muller).

RÉDUCTION DE L'OXALATE.

Quand on réduit par le charbon l'oxyde de cobalt en poudre, on obtient un régule chargé de carbone. Pour éviter cet inconvénient, on réduit l'oxalate de protoxyde de cobalt en le chauffant dans un creuset sous une couche de verre pilé. La réduction s'opère à la température du rouge blanc (Berzelius).

On peut aussi réduire l'oxalate double d'ammoniaque et de protoxyde de cobalt, en le chauffant au feu de forge dans un creuset fermé (Brunner).

Sous l'influence de la chaleur, le sel ammoniac réduit l'oxyde (H. Rose).

RÉDUCTION DU CHLORURE.

Méthode de Péligot. — Elle consiste à réduire le chlorure par un courant d'hydrogène. Modifiée comme il suit, elle donne un métal très pur.

On décompose le chlorhydrate roséocobaltique en opérant de la manièr

suivante. Dans un grand creuset de platine, muni d'un couvercle percé et d'un tube pour amener les gaz, on place un creuset en porcelaine émaillée rempli au tiers de chlorhydrate exempt de nickel et cristallisé plusieurs fois; on fait passer un courant d'hydrogène pur et on chauffe doucement d'abord pour volatiliser le sel ammoniac. Cela fait, on élève progressivement la température au rouge vif pour éliminer toute trace d'acide chlorhydrique et on laisse refroidir dans l'hydrogène (Winkler).

R. Schneider dissout dans l'acide chlorhydrique l'oxyde de cobalt pur du commerce, il évapore à siccité pour séparer un peu de silice, puis il transforme la liqueur filtrée en chlorure purpuréocobaltique qu'il réduit par l'hydrogène. Il soumet le métal ainsi obtenu à un nouveau traitement, consistant à le transformer en oxalate et à décomposer ce sel par la chaleur.

RÉDUCTION DU CHLORURE DE COBALT PAR LA VAPEUR DE ZINC.

Le chlorure de cobalt est contenu dans un petit creuset suspendu dans un creuset plus grand, où se trouve le zinc. Le petit creuset est muni de son couvercle, sur lequel s'applique une grille formant cloison dans le grand creuset; cette grille est couverte de menu charbon. L'appareil ainsi monté et fermé est porté au rouge et la vapeur de zinc qui le remplit à cette température réduit le chlorure (Poumarède).

DÉPÔT DE COBALT MÉTALLIQUE PAR L'ÉLECTROLYSE.

Procédé de Becquerel. — On décompose une solution concentrée de chlorure de cobalt par un courant assez faible, pour éviter que la décomposition ne devienne tumultueuse, et on neutralise par l'ammoniaque l'acide mis en liberté.

Procédé de Winkler. — On dissout le cobalt métallique pulvérulent dans une lessive de potasse chauffée, puis on fait passer dans cette dissolution un courant électrique. Il se dégage de l'oxygène au pôle positif, et si l'on emploie une plaque de cuivre comme électrode négative, celle-ci se recouvre d'une couche brillante de cobalt métallique.

Procédé de Boettger. — On peut obtenir, en quelques minutes, avec 2 éléments Bunsen, un dépôt brillant de cobalt sur le cuivre ou sur le laiton, en électrolysant une solution de chlorure double de cobalt et d'ammoniaque. On prépare cette dissolution, en dissolvant 40 grammes de cobalt pulvérulent et 20 grammes de sel ammoniac dans 100 centimètres cubes d'eau distillée et en ajoutant 20 centimètres cubes d'ammoniaque ordinaire.

Ce dépôt de cobalt devient bientôt assez considérable pour exercer une action sur l'aiguille aimantée.

DÉPÔT DE COBALT SUR LE FER ET L'ACIER PAR RÉDUCTION, SANS COURANT ÉLECTRIQUE.

Procédé de Stolba. — Les objets polis en fer et en acier, introduits dans une dissolution bouillante de sulfate de cobalt, contenant de 5 à 18 pour 100 de chlorure de zinc, se recouvrent d'une couche de cobalt métallique. Après une ébullition prolongée pendant près d'une heure, le dépôt n'augmente pas d'épaisseur. Ces objets sont ensuite lavés avec de l'eau contenant un peu de craie en suspension. Le dépôt obtenu de la sorte est très adhérent, il ne se distingue pas de l'acier si ce n'est par son éclat un peu rougeâtre.

Procédé industriel de MM. Herrenschmidt et Capelle. — On dissout le minerai dans l'acide chlorhydrique, et on précipite le sulfure de cobalt, en employant une quantité insuffisante de sulfure alcalin, de façon à ne pas précipiter le manganèse ; ou inversement, on précipite ce dernier métal par un carbonate alcalin ou alcalino-terreux. Les sulfures de nickel et de cobalt sont transformés en sulfates par un grillage à l'air, redissous et précipités de nouveau par le carbonate de soude.

Le précipité d'oxyde est desséché et suroxydé par un courant d'air; dans cet état, si on le reprend par un acide étendu, le nickel se dissout seul.

PROPRIÉTÉS DU COBALT MÉTALLIQUE.

Les procédés par réduction fournissent une masse métallique spongieuse ou pulvérulente; on parvient à la fondre en la soumettant à un violent feu de forge, soit dans un double creuset de chaux, soit dans un creuset de magnésie recouvert d'un creuset de graphite (Deville) (1). On obtient ainsi un métal gris clair d'acier, tirant faiblement sur le rouge et acquérant, quand il est poli, une teinte blanc d'argent. Il est plus dur que le fer, la présence de l'arsenic et du manganèse le rend cassant. Sa cassure est à grains fins. Il se laisse facilement tourner, et sa tournure se roule en spirale comme celle du cuivre. Il est peu malléable au rouge et s'émiette sous le marteau. Mais on peut lui communiquer la malléabilité en lui incorporant 1/8 pour 100 de magnésium. Il se laisse alors travailler à chaud et devient très dur à froid. Il est très tenace, blanc et plus brillant que le nickel. On peut le souder au rouge blanc au fer et à l'acier (Fleitman). Il est aussi ductile que le nickel, et sa ténacité est supérieure à celle du fer. Sa température de fusion est comprise entre celle du fer et celle de l'or.

Sa densité = 7,7 (Bergman), 8,5131 (Berzelius), 8,485 (Brunner), 8,5385

(1) Voyez le procédé de Cl. Winkler pour la fusion du nickel et du cobalt, à la *Métallurgie du nickel.*

(Tassaert et Haüy), 8,7 (Lampadius), 8,68 (Wielander). Le poids du métal réduit par l'hydrogène dans cinq expériences a varié de 8,132 à 9,495, moyenne = 8,957 (Rammelsberg).

Sa chaleur spécifique = 0,10696 (Regnault) ; le produit de ce nombre par le poids atomique (58,8) = 6,28. Ce résultat est conforme à la loi de Dulong et Petit.

Spectre d'absorption. — Le spectre du verre de cobalt obtenu en dissolvant dans l'acide borique de l'oxyde de ce métal, en assez grande quantité pour que la perle soit opaque, est caractérisée par trois bandes, l'une en B, l'autre en D (du côté du vert) et la troisième diffuse en F. Un centième de carbonate de soude ajouté au verre fait disparaître la bande en B, celle en D se dédouble, l'une des nouvelles bandes déborde D du côté du rouge et l'autre très large atteint presque E, F persiste, le violet est obscurci ; avec 5 centièmes d'alcali, le verre est plus clair. La bande B paraît à chaud ; avec 15 pour 100, le spectre est presque exactement celui du verre d'acide borique pur. Avec 25 pour 100, la bande en D se déplace du côté rouge. Avec 30 pour 100, ce changement est accompagné du déplacement de la bande en F qui occupe la position de la ligne E. C'est le spectre d'absorption du verre de borax saturé de cobalt. La présence de la magnésie dans la perle détermine la disparition de deux bandes et ne laisse que la bande en D, la présence du zinc fait paraître trois bandes de B en E.

D'après Lecoq de Boisbaudran, les raies suivantes appartiennent au cobalt.

Longueur d'onde (en millionièmes de millimètre)		$\lambda =$ 548,3	
—	—	535,3	très vive.
—	—	534,0	id.
—	—	527,9	
—	—	526,5	vive.
—	—	521,2	assez vive.
—	—	486,8	vive.
—	—	484,0	
—	—	453,3	
—	—	411,9	

Raies spectrales du cobalt d'après Thalen.

Longueur d'onde (en dix-millionièmes de millimètre)		= 6142,5
—	—	6121,2
—	—	6003,5
—	—	5482,4
—	—	5452,0
—	—	5443,0
—	—	5368,0
—	—	5362,5
—	—	5359,5
—	—	5352,4
—	—	5351,2
—	—	5342,6
—	—	5342,1

Longueur d'onde en dix-millioniêmes de millimètre		= 5279,6
—	—	5267,2
—	—	5265,8
—	—	5234,4
—	—	5230,0
—	—	5212,0
—	—	4867,0
—	—	4839,0
—	—	4813,5
—	—	4791,7
—	—	4778,7
—	—	4748,5
—	—	4580,8
—	—	4530,5

Magnétisme du cobalt. — D'après Wollaston, son pouvoir magnétique serait à celui du fer dans le rapport de 5,8 ou 6 à 9; Lampadius donne un rapport beaucoup plus faible = 25/55, tandis que Faraday prétend que le cobalt pur n'est pas magnétique, même à une température de 80 degrés au-dessous de zéro. La présence de l'arsenic influe, paraît-il, considérablement sur les qualités magnétiques de ce métal.

Rowland (1) a établi que l'aimantation du cobalt, aussi bien que celle du fer et du nickel, dépend d'une certaine fonction magnétisante, qu'elle atteindrait son maximum à 12 degrés, et qu'à cette température, son pouvoir magnétique serait à celui du fer dans le rapport de $\frac{800?}{1390}$ unités absolues C.G.S, soit environ 4/7.

Pour les sels d'oxyde? de cobalt, le pouvoir magnétique serait 616, celui du peroxyde de fer étant 1900 (Wiedeman).

Le chlorure de cobalt en solution dans l'eau ou dans l'alcool, soumis à une action magnétique, *agit pour dévier le plan de polarisation de la lumière*, à la manière des corps diamagnétiques.

Le *pouvoir rotatoire magnétique* des sels de cobalt rouges? est *positif*, mais plus faible que celui des sels de nickel; la coloration rouge foncé de la lumière émergente exerce une certaine influence sur la position de la teinte de passage, dont la déviation se trouve diminuée, de sorte que, si on néglige la correction nécessaire, le pouvoir rotatoire magnétique paraît négatif et très faible (Verdet).

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

Le cobalt réduit à une forte chaleur n'est attaqué ni par l'air, ni par l'eau à la température ordinaire, mais il s'oxyde lentement à la température du rouge; si on le chauffe très fortement, il brûle avec une flamme rouge et se convertit en un oxyde Co^6O^7. Les oxacides étendus et les hydracides le dissolvent lentement à chaud, en produisant des sels de protoxyde, présentant une belle couleur rouge qui vire au bleu quand l'excès d'acide est chassé. Son meilleur dissolvant est l'acide nitrique.

Le cobalt réduit par l'hydrogène à une température aussi basse que possible, et celui qui provient de la réduction de l'oxalate dans les mêmes conditions sont pyrophoriques, surtout quand ils ont été mélangés préalablement avec de l'alumine. La vapeur d'eau est décomposée au rouge par le cobalt, et, d'après Despretz, à la température même où l'hydrogène réduit le protoxyde.

Le cobalt s'unit directement avec les métalloïdes.

Plongé dans l'acide nitrique fumant, il devient passif pour peu de temps : il garde plus longtemps cet état quand, après avoir été bleui au feu, il est plongé tout chaud dans l'acide (Nicklès).

Le cobalt décompose l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique étendus avec dégagement d'hydrogène, l'acide sulfurique concentré avec dégagement d'acide sulfureux, l'acide azotique avec dégagement de vapeurs nitreuses, et dans tous ces cas, il se forme des sels de protoxyde.

D'après MM. Schutzenberger et Colson, le cobalt, de même que le fer, chauffé entre deux couches de noir de fumée, non seulement fixe du carbone, mais se transporte lui-même dans la masse du charbon, de manière à constituer une véritable diffusion sèche.

CHALEUR DE FORMATION DES COMPOSÉS DU COBALT.

Le cobalt et le nickel se rapprochent du fer par leurs propriétés thermodynamiques. L'affinité du cobalt pour l'oxygène et pour le chlore est intermédiaire entre celle des deux autres métaux. La chaleur de neutralisation des protoxydes et la chaleur de dissolution des chlorures anhydres offrent les mêmes relations. La formation de l'hydrate de sesquioxyde de cobalt

$Co^2O^3H.HO$ dégage 22500 calories.

Tandis que le sesquioxyde de fer se dissout dans l'acide sulfurique sans décomposition, celui de cobalt est réduit et donne un sel de protoxyde de cobalt ; le sesquioxyde de nickel se décompose dans ce cas avec une vive effervescence. On s'explique par là pourquoi les sels de protoxyde de cobalt et de nickel sont inaltérables à l'air ; mais en solution ammoniacale, ils diffèrent en ce que le premier s'oxyde à l'air, mais plus difficilement que le fer, tandis que le second reste inaltéré. On a même basé sur cette différence un procédé de séparation du cobalt et du nickel : le premier est transformé par le chlore en combinaison cobaltique précipitable par le carbonate de baryte, tandis que le nickel reste dissous à l'état de composé de protoxyde.

Quantités de chaleur observées pour les composés du cobalt, à la température initiale de 18 degrés :

CoCl	76480	
CO.HO	63400	
$Co^2O^3.3HO$	149300	
$CoO^2SO^2.7HO$	162970	
$Co^2O^3H.HO$	22500	
$2Co^2O^7H^3.HO$	— 700	(suroxydation du cobalt).
$CoO^2H.HCl + nHO$	21140	
$CoO^2H.SO^3 + nHO$	24670	
$CoCl + nHO$	18340	
$CoOSO^3.7HO + nHO$	— 3570	
$CoCl + nHO$	94820	
$CoOSO^3 + nHO$	88070	

(Thomsen).

Équivalent du cobalt. — Le cobalt est bivalent ou tétravalent. Berzelius avait admis 59 pour son poids atomique. Rothhof en transformant l'oxyde en chlorure et en dosant le chlore dans ce dernier a trouvé 29,47.

Schneider, en déterminant la teneur en carbone et en cobalt de l'oxalate de cobalt, a trouvé 30,003 comme moyenne de quatre expériences. Marignac a obtenu par l'analyse du sulfate 29,32 à 29,38, par celle du chlorure anhydre, 29,36 à 29,42, par celle du chlorure cristallisé et séché à 100 degrés, 29,42 à 29,51. Des analyses de nombreux composés ammoniacaux cobaltiques, Gibbs conclut que Co = 29,5. Dumas a effectué cinq dosages de chlore dans le chlorure et a obtenu des nombres variant de 29,05 à 29,59. Russel a réduit par l'hydrogène l'oxyde de cobalt : quinze expériences lui ont fourni une moyenne de 29,37. Sommaruga a réduit le chlorhydrate roséocobaltique : la moyenne de ses sept expériences est 29,96. Winkler a réduit par du cobalt pur une solution neutre d'un sel d'or en excès, puis il a pesé l'or qui s'était déposé : la moyenne de cinq déterminations est 29,496 Russel a dissous le métal pur dans l'acide chlorhydrique et a déterminé l'hydrogène dégagé : la moyenne de ses quatre opérations est 29,38. Lée a déterminé la quantité de cobalt contenue dans le cobalticyanure de strychnine, dans celui de brucine, et dans le chlorure purpuréocobaltique et a trouvé 29,93, 29,51 et 29,54. Les récentes recherches de Clarke et celles de Lothar Meyer et Seubert ont fourni les deux nombres 29,45 et 29,3. Ce dernier peut être entaché d'une erreur s'élevant de 0,5 à 1. Il faut donc adopter pour l'*équivalent du cobalt* le nombre 29,5, nombre indiqué par Dumas.

Thénard a rangé le cobalt parmi les métaux de son troisième groupe. Dans la classification atomique, il est rangé parmi les métaux d'atomicité paire.

Dans les classifications en séries périodiques, comme celle de Mendeleeff, le cobalt fait partie d'une grande série naturelle, son poids atomique étant le même que celui du nickel et approximativement celui du fer.

Action physiologique du cobalt. — Les composés du cobalt sont vénéneux : 1 centigramme de nitrate ou de chlorure de cobalt tue une grenouille dans

l'espace d'une demi-heure; 3 centigrammes font périr en trois heures un lapin du poids de $1^{kg},5$. On a pu constater qu'il exerce une action spéciale sur le cœur, sur l'appareil digestif et sur le pouls (Siegen).

COMBINAISONS AVEC LES MÉTAUX.

ALLIAGES DE COBALT.

Cobalt et nickel. — Voy. au *Nickel*.

Cobalt et zinc. — Sous l'influence de la chaleur, 1 partie de cobalt en poudre et 2 parties de zinc en copeaux se combinent en dégageant une flamme rouge et donnent naissance à un composé vert et spongieux, à éclat métallique (Gehlen).

Cobalt et antimoine. — 1 partie de cobalt et 2 parties d'antimoine en poudre donnent, avec dégagement, un alliage gris de fer (Gehlen).

Cobalt et étain. — Composé violet clair, un peu ductile.

Cobalt et fer. — Produit très dur, difficile à briser.

Cobalt et or. — 19 parties d'or et 1 partie de cobalt donnent un alliage jaune foncé, très fragile; si la proportion de cobalt s'élève à 1/65 seulement, le métal est encore cassant; pour qu'on puisse forger l'alliage, il ne doit pas renfermer plus de 1/10 de cobalt (alliage de l'or, Hatchett).

Cobalt et platine. — Alliage fusible.

Cobalt et tungstène. — On obtient une combinaison de cobalt et de tungstène, quand on réduit simultanément deux sels de ces métaux. L'alliage est difficilement fusible, et quand il contient plus de 10 pour 100 de tungstène, il ne forme pas une masse homogène (Bernouilli).

Cobalt et mercure. — 1° L'amalgame de sodium précipite dans une solution saturée de chlorure de cobalt une bouillie violette d'hydrate d'oxyde de cobalt, il se forme en même temps de l'amalgame de cobalt et du cobalt métallique. L'amalgame est plus épais que le mercure et devient magnétique après la volatilisation d'une partie du mercure (Böttger).

2° On peut aussi obtenir l'amalgame de cobalt en broyant 1 partie de sodium et 100 parties de mercure avec du chlorure de cobalt. L'amalgame traité par l'eau acidulée en présence de l'air donne du peroxyde d'hydrogène (Schönbein).

3° Damour prépare un amalgame de cobalt, en traitant une dissolution de chlorure de cobalt sursaturée d'ammoniaque par un amalgame composé de 6 parties de mercure et de 1 partie de zinc : la réaction est terminée quand la liqueur est complètement décolorée, on se débarrasse de l'excès de zinc par l'acide sulfurique. Cet amalgame est d'un blanc d'argent mat, magnétique, alors même qu'il contient encore du zinc. Chauffé en vase clos, il laisse le cobalt sous la forme d'une masse verte magnétique. Il se recouvre à l'air d'une couche noire d'oxyde. Le sulfate de cobalt peut donner ce même composé.

4° L'amalgame de cobalt obtenu par voie électrolytique (décomposition par la pile d'une solution concentrée de chlorure, en présence d'une électrode négative de mercure), est d'un aspect pâteux. Il s'oxyde assez rapidement au contact de l'eau, et est formé avec absorption de chaleur, ainsi que Regnault l'a démontré.

Cobalt et argent. — Le cobalt rend l'argent cassant. Quand on fond ensemble ces deux métaux, la masse fondue, en se refroidissant, se partage en deux couches.

COMBINAISONS DU COBALT AVEC LES MÉTALLOIDES.

COMPOSÉS BINAIRES

OXYDES.

Parmi les oxydes de cobalt, on peut distinguer le protoxyde CoO et le sesquioxyde Co^2O^3, et considérer les nombreux oxydes intermédiaires comme des oxydes salins, ou combinaisons variées des deux premiers.

Quant à l'acide cobaltique, qu'on n'a pas pu isoler à l'état de pureté, son existence est mise en doute par quelques auteurs.

PROTOXYDE ANHYDRE.

CoO.

Modes de production. — Il se forme : 1° en même temps que le sesquioxyde dans la combustion directe du métal. Si celui-ci est aggloméré, il ne commence à s'oxyder qu'au rouge et prend feu au rouge vif; si le métal a été réduit à basse température, il prend feu dans l'air à la température ordinaire; toutefois le métal réduit au rouge attire l'oxygène de l'air.

2° Au rouge vif, le sesquioxyde passe à l'état de protoxyde (Proust).

3° Le sesquioxyde chauffé très fortement dans une atmosphère d'ammoniaque se transforme en oxyde brun jaunâtre, qui peut se réduire complètement à une température modérée; la perte d'oxygène peut s'évaluer de 14 à 16 pour 100, du reste elle ne change pas à l'air, quelque considérable qu'elle soit (Vorster).

4° Au rouge, le cobalt décompose la vapeur d'eau, il se produit de l'hydrogène et du protoxyde de cobalt (Desprez, Regnault).

Préparation.— 1° On chauffe au rouge le métal pulvérulent dans un creuset de platine (Winkelblech).

2° On chauffe l'hydrate de protoxyde dans une boule de verre, placée dans un bain de mercure, pour que la température ne dépasse pas 350 degrés, et on fait passer un courant d'hydrogène (W.).

3° On chauffe au rouge faible du carbonate de protoxyde dans un tube de verre plein dont la pointe est effilée (W.).

4° On chauffe l'oxyde noir de cobalt dans un courant d'acide carbonique jusqu'à ce qu'il ait perdu 6,82 pour 100 de son poids, ce qui exige environ trois quarts d'heure (Russel).

5° On chauffe au rouge du chlorure de cobalt en présence de la vapeur d'eau (Schwarzenberg).

En décomposant le chlorure roséocobaltique par la chaleur, Reakirt a obtenu, outre du chlorure de cobalt, des cristaux noirs, microscopiques, non magnétiques, insolubles dans l'acide nitrique et dans l'acide chlorhydrique, cristallisés en octaèdres, solubles après avoir été fondus avec le bisulfate de potasse, et qu'il considère comme du protoxyde de cobalt; ces cristaux, d'après Schwarzenberg, seraient constitués par de l'oxyde salin.

Propriétés. — Le protoxyde de cobalt se présente ordinairement sous la forme d'une poudre vert clair, ou vert-olive, non magnétique. Celui qui provient de la réduction de l'oxyde noir est brun clair, à peine hygroscopique, n'absorbe pas d'oxygène de l'air pendant plusieurs semaines et contient à peine au bout de huit ou neuf mois quelques traces d'oxydes supérieurs, à moins toutefois qu'on ne l'abandonne encore chaud à l'action de l'air.

Il se réduit à haute température, sous l'influence de l'hydrogène, de l'ammoniaque, du charbon, de l'oxyde de carbone, du potassium et du sodium. Un mélange à volumes égaux d'oxyde de carbone et d'acide carbonique le réduit complètement (Laurent). Chauffé sur le charbon à la flamme réductrice avec du carbonate de soude, il est réduit et le métal qu'on obtient après le lavage à l'eau est une poudre verte magnétique (Berzelius). Quand on le chauffe avec le soufre, il donne de l'acide sulfureux et du sulfure de cobalt; avec l'hydrogène sulfuré, il donne du sulfure de cobalt et de l'eau.

Dans les fondants, le borax, le sel de phosphore, etc., il se dissout en produisant une magnifique coloration bleue, stable aux températures les plus élevées, qui paraît violette à la lumière des lampes et qui permet de reconnaître des traces de cobalt.

Il se dissout dans les alcalis, dans les dissolutions chaudes de sel ammoniac, mais après avoir subi une suroxydation. Ses solutions sont bleues quand elles sont concentrées, et rouges quand elles sont étendues (H. Rose).

Il se dissout dans l'hydrate de potasse en fusion et donne un liquide bleu clair qui se prend en une masse bleue. Si l'action de la chaleur est prolongée, le liquide se solidifie en brunissant et il se sépare du sesquioxyde (Gmelin).

D'après les analyse de Berthier, de Russel et de Beetz sa formule est CoO.

HYDRATE DE PROTOXYDE.

CoO.HO.

C'est une poudre rouge rosé qu'on obtient en décomposant un sel de protoxyde par la potasse concentrée et en opérant autant que possible à l'abri de l'air. La précipitation s'effectue rapidement à l'ébullition et la couleur bleue de la dissolution primitive passe au rose.

Quand on projette un cristal de sulfate ou de nitrate de protoxyde dans une solution de potasse, il se forme un précipité bleu, passant rapidement au violet,

puis au rose ; on peut à peine saisir le changement de couleur, quand on verse goutte à goutte une solution de cobalt dans une lessive de potasse bouillante ; mais, quand on opère avec une solution de carbonate de protoxyde hydraté, il se forme un volumineux précipité d'abord bleu passant au violet, puis au rouge rosé (Proust).

On doit faire bouillir séparément les dissolutions de potasse et de cobalt pour les débarrasser de l'air qu'elles contiennent. L'hydrate obtenu par précipitation peut être ensuite lavé et séché sans changer de couleur, il brunit cependant un peu à la dessiccation (Winkelblech). En précipitant par l'ammoniaque dans une atmosphère d'hydrogène, une dissolution de cobalt bien privée d'air, on obtient un précipité d'un bleu pur contenant encore une trace d'acide, qui, par une digestion prolongée à l'abri de l'air, se transforme en un hydrate rose. D'après M. Fremy, on ne peut pas obtenir par la potasse un oxyde exempt d'alcali. L'hydrate de protoxyde perd son eau à 100 degrés. Sa chaleur de formation est égale à 32 calories (Thomsen).

SESQUIOXYDE DE COBALT ANHYDRE.

Co^2O^3.

Pour l'obtenir, on décompose l'azotate de protoxyde à la chaleur rouge modérée, jusqu'à ce que tout l'acide nitrique soit chassé, ce qui n'a lieu qu'après un nouveau broyage. On évite difficilement la formation d'oxyde salin (Proust, Winkelblech). On peut aussi décomposer le chlorure de cobalt par voie sèche au moyen du carbonate de soude (Hess). Proust avait annoncé que le sesquioxyde se forme en même temps que le protoxyde par la combustion du métal à l'air ; d'après les autres auteurs, il ne se formerait dans cette circonstance que des oxydes intermédiaires.

C'est une poudre brune qui, dès le rouge faible, se transforme en oxyde salin Co^3O^4 ; au rouge vif, elle se transforme en protoxyde ; cette transformation aurait lieu avec perte de 9,5 à 9,9 pour 100 d'oxygène, dès le rouge d'après Rothhof. Le gaz ammoniac le réduit à l'état de protoxyde jaune foncé, puis à l'état métallique. Il se formerait en même temps de l'azotate d'ammoniaque (Vorster).

C'est une base très faible.

Les acides le dissolvent très difficilement.

HYDRATE DE SESQUIOXYDE.

$3Co^2O^3.2H^2O$.

Il prend naissance sous l'influence de l'air atmosphérique quand on fait bouillir pendant une heure un équivalent de chlorure roséocobaltique avec 2 équivalents de chlorure de cobalt et de l'eau.

Séché de 70 à 80 degrés, sa composition correspond à la formule précédente.

HYDRATE

$Co^2O^3.2HO$.

Il se dépose au pôle positif, quand on électrolyse un sel de cobalt au moyen d'une pile de cent éléments (Fischer). Par l'action d'une solution alcoolique de potasse sur le nitrate de protoxyde à la température de 60 à 80 degrés, on obtient un hydrate de cette composition.

L'hydrate suivant finement pulvérisé et séché pendant huit jours sur l'acide sulfurique possède la composition de cet hydrate.

En électrolysant une solution de tartrate d'oxyde de cobalt et de potasse obtenue par la dissolution de 40 grammes de nitrate de protoxyde dans 500 centimètres cubes de liqueur potassique, on obtient avec 2 éléments Daniel au bout de vingt minutes environ des lames d'interférence sur l'électrode positive et il se forme une couche noire brillante d'hydrate qui, séché dans le vide, se sépare facilement en petites houppes.

Sa densité = 2,483. Il donne un dégagement de chlore avec l'acide chlorhydrique, il donne avec l'acide nitrique et l'acide sulfurique des solutions brun foncé qui prennent à chaud une belle teinte bleue. Il contient 50,09 pour 100 de cobalt.

HYDRATE

$Co^2O^3.3HO$.

On le prépare de plusieurs manières : 1° On met en suspension dans l'eau de l'hydrate ou du carbonate de protoxyde, on l'oxyde au moyen d'un courant de chlore, on fait bouillir avec de la soude, on lave et on sèche (Proust, Winkelblech). On peut aussi faire bouillir le carbonate fraîchemeut précipité avec un excès de chlorure de chaux (Böttger), ou oxyder au moyen de l'eau de brome (Balard).

2° On traite une solution de nitrate de protoxyde soit par le chlorure de chaux, soit par l'eau de Javel, et on précipite par la potasse caustique.

Comme il ne se forme pas de précipité avant l'adition de la potasse, on a pensé qu'un cobaltate alcalin s'était formé, mais la précipitation par la potasse ne donne lieu à aucun dégagement d'oxygène ; pour éliminer complètement le chlore, il faut faire bouillir le précipité avec une lessive de potasse très concentrée.

3° On abandonne à l'air une solution d'un sel de protoxyde sursaturée d'ammoniaque jusqu'à ce qu'elle prenne une teinte jaune ; on la précipite ensuite dans la potasse.

M. Fremy obtient ce composé en faisant bouillir avec de la potasse les sels des combinaisons ammoniacocobaltiques, tels que le nitrate d'oxycobaltiaque, le nitrate de fuscocobaltiaque.

C'est une masse noire, à cassure conchoïdale brillante qui se réduit en une

poudre brune. Sous l'influence de la chaleur, elle perd de l'eau, puis de l'oxygène et se transforme en oxyde salin. Elle se dissout dans l'acide sulfureux et dans l'acide azoteux, en donnant naissance à du sulfate et à du nitrate de protoxyde.

Sa dissolution ammoniacale prend une teinte rouge par addition d'un morceau d'étain (Proust). Chauffé en tube scellé avec une dissolution aqueuse ou alcoolique d'ammoniaque, il n'est pas décomposé; il ne l'est pas davantage par le gaz ammoniac à 170 degrés (Vorster). Il se dissout dans l'acide sulfurique et dans l'acide nitrique chauds avec dégagement d'oxygène, dans l'acide chlorhydrique avec dégagement de chlore, et formation d'un sel de protoxyde. Les acides tartrique, racémique et citrique le dissolvent en le faisant passer complètement à l'état de protoxyde ; quand on le chauffe avec une solution d'acide oxalique, il se forme de l'oxalate de protoxyde et il se dégage de l'acide carbonique. L'acide acétique concentré le dissout lentement quand il est fraîchement précipité et la solution est bleu foncé (Remelé).

L'hydrate encore humide se dissout à chaud dans une solution saturée d'oxalate d'ammoniaque, il se dégage de l'ammoniaque et il se forme un oxalate d'oxyde salin de cobalt coloré en vert. Il se dissout de même dans le sulfite neutre d'ammoniaque en donnant une liqueur très alcaline, contenant un composé $10AzH^3, 2Co^2O^3, 6SO^2, 9HO$ (Geuther). Une solution neutre d'azotite de potasse est sans action sur l'hydrate, mais l'addition de quelques gouttes d'acide suffit pour déterminer la formation d'un sel double.

Une petite quantité de ce corps suffit pour déterminer à chaud le dégagement de l'oxygène du chlorure de chaux. Même fait a été observé pour l'eau de Javel.

L'hydrate préparé par M. Fremy a pour composition $Co^2O^3.HO$.

HYDRATE.

$$4Co^2O^3 + 5HO.$$

En chauffant le carbonate de cobalt pendant douze heures à la température de 200 degrés, on obtient sous forme d'une poudre noire un oxyde qui attire l'humidité de l'air et possède une composition variable suivant la température (voy. l'hydrate $Co^3O^4 + 2HO$). Cet oxyde, chauffé à 100 degrés, donne naissance à un nouvel oxyde $4Co^2O^3 + 5HO$ (C. Braun).

OXYDES SALINS.

OXYDE ANHYDRE.

$$CoO.Co^2O^3.$$

Il a été préparé par M. Fremy en chauffant au rouge à l'air le nitrate de protoxyde. On l'obtient aussi dans la calcination du sesquioxyde et de ses hydrates,

du carbonate ou de l'oxalate de protoxyde ; si la température est trop élevée, il se forme un oxyde différent ayant pour formule $4CoO.Co^2O^3$ (Rammelsberg).

Il se produit, d'après Schwarzenberg, quand on calcine au contact de l'air un mélange desséché d'oxalate de cobalt avec le sel ammoniac et qu'on reprend le résidu par l'acide chlorhydrique concentré ; une partie seulement se dissout en provoquant un dégagement de chlore, et il reste une poudre formée d'octaèdres microscopiques noirs, durs, fragiles, ayant l'éclat métallique et non magnétiques. On l'obtient aussi parfois dans la calcination du chlorhydrate de roséocobaltiaque (Gibbs et Genth).

Pour le préparer, on précipite une solution acide d'un sel de cobalt par l'oxyde de mercure.

Il présente une couleur d'un brun clair qui devient noire, par suite d'une suroxydation, quand on le chauffe au contact de l'air. Il n'est pas magnétique. L'acide chlorhydrique dilué, de densité 1,085, le dissout à froid, en formant une dissolution rose ; l'acide concentré, de densité 1,185, forme à froid une dissolution bleu foncé ; l'acide nitrique, de densité 1,315, le dissout lentement en formant une liqueur rose. De la même façon, l'acide sulfurique dilué fournit une dissolution rosée, l'acide concentré une dissolution bleue. Les acides perchlorique, acétique, tartrique, oxalique donnent des dissolutions rosées ; toutefois l'oxalate est peu soluble. L'ammoniaque n'a pas d'action, le chlorhydrate et le sulfocyanate d'ammoniaque le dissolvent à chaud, en dégageant de l'ammoniaque et en donnant des solutions bleues qui deviennent roses en se refroidissant. La potasse et la soude concentrées le dissolvent à chaud, avec formation de solutions bleues, d'où l'eau précipite de l'hydrate de cobalt (Zimmermann).

Ce composé, après calcination à l'air, présente exactement la composition Co^3O^4, et l'on peut utiliser cette réaction pour le dosage du cobalt (Z.).

La densité de ce composé varie de 5,833 à 6,296 (Rammelsberg). Il attire l'humidité de l'air.

Quand il est cristallisé, il est insoluble à l'ébullition dans l'acide chlorhydrique concentré, dans l'acide nitrique et dans l'eau régale. Il se dissout seulement à la longue dans l'acide sulfurique chaud et dans les bisulfates alcalins fondus, auxquels il communique une couleur bleue.

Il n'est pas magnétique et laisse une trace noire sur le papier.

HYDRATES DE L'OXYDE SALIN.

1° *Hydrate* $Co^3O^4,2HO$. — Le carbonate $3CoO,2CO^2,4HO$ chauffé à 200 degrés laisse un résidu noir qui, exposé pendant un certain temps à l'air, acquiert la composition exprimée par cette formule. Cette composition varie facilement ; à 100 degrés, elle devient $3Co^3O^4,5HO$; à 110 degrés, $4Co^3O^4,3H^2O$; à 200 degrés, $4Co^3O^4,H^2O$. Par exposition à l'air, il absorbe de nouveau de l'humidité et reprend la composition $4Co^3O^4,3HO$; aussi cette dernière composition paraît être la véritable composition de l'hydrate préparé au moyen du carbonate précédent (Braun).

2° *Hydrate* $Co^3O^4, 3H^4O$. — C'est une poudre brune qui se transforme par dessiccation en une masse résineuse brillante. Elle est obtenue par l'ébullition d'une solution de sulfate roséocobaltique. Elle se dissout dans l'acide chlorhydrique avec dégagement de chlore et formation de chlorure; sa dissolution dans l'acide oxalique est de couleur verte, et se décompose par la chaleur (Gibbs et Genth).

3° *Hydrate* $Co^3O^4, 7HO$. — C'est le précipité qu'on obtient par l'action d'un excès de potasse sur un sel de protoxyde de cobalt; ce précipité devient rapidement jaune quand il est renfermé dans un flacon plein d'oxygène.

Cet hydrate se dissout dans les acides faibles, en particulier dans l'acide acétique, et forme des *sels* bruns, peu stables (Fremy).

OXYDE $2CoO.Co^2O^3$.

Il a été préparé en portant au rouge, dans un creuset fermé, le carbonate $5CoO, 2CO^2, 4H^2O$ séché à 100 degrés, ou à la température du rouge prolongée ce même sel desséché à 150 degrés (H. Rose);

En chauffant de 70 à 100 degrés en tubes scellés, le chlorure lutéocobaltique avec 30 ou 40 fois son poids d'eau. Le chlorure lutéocobaltique donne un résidu noire semblable.

Ces différentes préparations donnent des corps de composition très voisine sinon identique (H. Rose, Mills).

OXYDE $CoO, 3Co^2O^3$.

Les chlorures purpuréo ou lutéocobaltiques chauffés vers 100 degrés en tubes scellés avec 2 équivalents de chlorure de cobalt et de l'eau laissent un résidu noir donnant à l'analyse cette composition, quand on a séparé une quantité de silice abondante qui provient de l'attaque du verre.

OXYDE $4CoO, Co^2O^3$.

On l'obtient en maintenant pendant longtemps au rouge en présence de l'air l'hydrate de protoxyde, ou en réduisant cet oxyde par l'hydrogène à la plus basse température possible et en laissant brûler de nouveau le métal (Winkelblech, Beetz). On l'obtient aussi dans la calcination du carbonate ou du chlorure de protoxyde (Beetz).

Toutefois le résultat de ces opérations n'est pas constant.

C'est une poudre noire, dure, agglomérée, très stable, insoluble même à l'ébullition dans l'acide nitrique ou dans l'acide sulfurique, mais soluble dans l'acide chlorhydrique après avoir été fondue avec la potasse. Elle ne change pas du reste de composition.

OXYDE $6CoO,Co^2O^3$.

On connaît deux hydrates de cet oxyde :

L'*hydrate* $6CoO,Co^2O^3,2HO$ se prépare en précipitant le nitrate de protoxyde de cobalt par l'ammoniaque, en abandonnant le liquide jusqu'à ce que le précipité bleu soit devenu vert; il est alors exposé à l'air tant que sa couleur n'est pas complètement jaune. Ainsi préparé, il contient des traces d'acide nitrique (Winkelblech).

Il se prépare aussi en traitant par la potasse un mélange de sulfate de cobalt et d'ammoniaque filtré rapidement; le précipité vert qui se forme devient vert clair à la température de 30 degrés, puis jaune. Il se dissout dans les acides étendus sans dégagement gazeux jusqu'à la formation d'un hydrate brun qui se dissout lui-même à chaud (Gentele).

L'*hydrate* $6CoO,Co^2O^3,8HO$ dérive de l'hydrate précédent fraîchement précipité ou desséché à 30 degrés seulement, et traité par une lessive de potasse tiède; le composé brunit et, séché à 30 degrés, devient bleu foncé.

Il se dépose aussi à la longue de la liqueur filtrée ayant servi à la préparation du premier hydrate.

ACIDE COBALTIQUE, Co^3O^5?

Expériences avec la potasse en dissolution. — Quand on verse goutte à goutte une solution de cobalt dans une lessive de potasse concentrée et bouillante, on détermine un précipité bleu qui se change en un hydrate rouge et se dissout de nouveau avec une décoloration bleue. La solution étendue d'eau laisse déposer le cobalt à l'état d'hydrate de protoxyde ou à l'état de sesquioxyde si l'air peut agir. Cette expérience de Proust a été reprise et on a constaté qu'à l'abri de l'air, la coloration bleue ne prenait pas naissance et que cette solution, soumise à l'ébullition prolongée ou saturée d'acide carbonique, laissait déposer un précipité brun (Beetz).

Le cobalt spongieux, obtenu par la réduction du protoxyde au moyen de l'empois d'amidon ou de l'hydrogène à basse température, forme, avec la potasse étendue de 3 parties d'eau, un liquide bleu foncé, qu'on peut filtrer sur l'amiante et concentrer; quand on l'évapore à siccité, il laisse déposer un oxyde noir; mais, s'il est étendu de beaucoup d'eau, il se décolore et laisse apparaître un précipité transparent à peine coloré, qui se transforme lentement en un hydrate de protoxyde épais. Le liquide surnageant neutralisé par l'acide sulfurique bleuit fortement l'iodure de potassium amidonné. Il absorbe à la longue l'oxygène de l'air en laissant déposer un hydrate brun de sesquioxyde et en se décolorant d'autant plus rapidement que la solution est plus étendue. Il s'est ainsi formé un composé oxygéné qui décompose l'iodure de potassium amidonné et qui est probablement du peroxyde de potassium, ou du peroxyde d'hydro-

gène. Les acides précipitent, en effet, un oxyde hydraté et déterminent un dégagement d'oxygène et la formation de peroxyde d'hydrogène; l'acide chlorhydrique, un dégagement de chlore; le zinc, un dépôt de cobalt en paillettes cristallines; le phosphore en présence de la potasse libre, du phosphure de cobalt noir avec dégagement de phosphure d'hydrogène; l'iodure de potassium en solution acide, un dépôt d'iode; le sulfate d'indigo est décoloré instantanément; le ferrocyanure de potassium acidulé est transformé en ferricyanure; l'acide sulfureux trouble et décolore la solution neutre et forme du sulfate de protoxyde de cobalt; le chlore précipite un oxyde hydraté et dégage de l'oxygène. Un courant électrique décompose le liquide bleu, l'oxygène se dégage au pôle positif et le cobalt recouvre l'électrode négative en cuivre d'une couche de métal poli.

D'après la quantité d'acide sulfureux employée et la quantité d'acide sulfurique formé, l'oxygène serait au cobalt, dans cette solution, dans le rapport de 43,64 à 56,36; la formule d'un acide cobaltique [CoO^3 exige $O = 44,86$ et $Co = 54,14$ (Winkler).

Le même composé se forme dans l'action d'une solution de potasse concentrée sur le sulfite de cobalt et de potasse, ainsi que dans l'ébullition prolongée de l'hydrate de sesquioxyde de cobalt humide avec une lessive de potasse très concentrée; mais il ne se forme pas dans la fusion ménagée du sesquioxyde de cobalt avec l'hydrate de potasse. La dissolution de la masse fondue dans une petite quantité d'eau est bleue, il est vrai, mais elle ne contient que de l'hydrate de sesquioxyde de cobalt dissous dans la potasse (Schultze).

Expériences avec la potasse fondante. — E. Becquerel, en fondant de l'oxyde de cobalt avec de la potasse, a obtenu des cristaux noirs, brillants, non magnétiques, qu'il a considérés comme des cristaux de protoxyde de cobalt cristallisé. Schwarzenberg a repris l'étude de ce fait et il a trouvé que ce composé renfermait de la potasse et une combinaison d'un oxyde de cobalt avec la potasse. Le protoxyde, l'oxyde intermédiaire et le carbonate de cobalt se dissolvent dans la potasse fondante, aussi longtemps que celle-ci contient un excès d'eau. Si l'on chauffe plus longtemps, et si l'on porte pendant quelques instants à la température où la potasse se volatilise, on observe dans la masse fondue des cristaux minces, hexagonaux, que l'on isole par des lavages à l'eau. On obtient les meilleurs résultats en employant 6 à 8 parties d'hydrate de potasse pour 1 partie de carbonate de cobalt, et en ne prolongeant pas la fusion au delà du temps nécessaire pour suroxyder une partie de la potasse. On reconnaît que la fusion a été suffisamment prolongée quand tout le cobalt est entré en combinaison, sous l'influence oxydante de l'air; l'excès de potasse est alors passé à l'état de peroxyde et donne un dégagement d'oxygène quand on projette la masse dans l'eau. Si, au contraire, la durée de l'opération n'a pas été suffisante, une partie du cobalt se sépare en flocons bruns, et la masse, en se dissolvant dans l'eau, ne dégage pas d'oxygène (Schwarzenberg).

On obtient aussi le même corps en fondant l'oxyde de cobalt avec de la potasse à laquelle on ajoute un oxydant, soit le salpêtre, soit le chlorate de potasse. Dans cette circonstance, si on élève trop la température ou si l'on continue

trop longtemps la fusion, il se forme de l'oxyde de cobalt Co^2O^3, ou un mélange d'oxyde et de cobaltate de potasse; parfois aussi de l'oxyde salin Co^3O^4. La fusion avec le salpêtre seul à haute température donne Co^2O^3. Le cobaltate de potasse ne se dissout dans la potasse à aucun moment de la fusion, et il se sépare au moment même où se forme le peroxyde de potasse (Mayer).

Ces cristaux sont des tables à six pans, et offrent aussi les principales modifications du système rhombique. Ils sont noirs, semblables aux paillettes de fer; leur cassure est noire, et ils ne sont pas attirables à l'aimant.

Leur réaction n'est pas alcaline et ils sont insolubles dans l'eau. Quand ils ont été desséchés à 100 degrés, ils ne perdent presque plus de leur poids à 200 degrés (Pébal).

La composition des cristaux qui ont été chauffés à 100 degrés, d'après Schwarzenberg, est représentée par la formule $KO.3Co^3O^5 + 3HO$. Ils perdent 1 équivalent d'eau à 130 degrés, et à 200 degrés ils ne gardent plus que le dernier équivalent. Si on les chauffe à une température plus élevée, ils se décomposent et l'eau peut alors leur enlever de la potasse, en laissant un résidu d'oxyde salin Co^3O^4.

Des lavages prolongés à l'eau froide suffisent pour enlever aux cristaux qui n'ont pas été chauffés une grande partie de leur potasse; cela a lieu plus rapidement à l'ébullition, mais la potasse n'est jamais enlevée complètement. L'acide chlorhydrique étendu est sans action, mais l'acide concentré les dissout avec dégagement de chlore. Les autres acides les dissolvent également. L'acide nitrique même très étendu, principalement à l'ébullition, les dissout en les faisant passer à l'état de protoxyde de cobalt; il se dégage en même temps de l'oxygène, et une partie de la matière demeure insoluble tant qu'elle contient de la potasse (Mayer).

Rose pense que le cobalt se trouve dans ces cristaux à l'état de

$$Co^3O^5 = CoO + 2CoO^2,$$

et qu'on peut les regarder comme une combinaison de la potasse et du protoxyde de cobalt avec l'acide cobaltique CoO^2.

SULFURES DE COBALT.

MONOSULFURE DE COBALT ANHYDRE.

CoS.

On le trouve à l'état naturel à Syepoor, dans l'Inde.

On l'obtient : 1° en portant au rouge, à l'abri de l'air, le sulfure du cobalt hydraté (Proust). En chauffant du sulfure de cobalt avec du soufre dans une atmosphère d'hydrogène, on obtient, suivant la température $CoS^2Co^4S^3, CoS$, et au rouge blanc Co^2S (H. Rose);

2° En chauffant l'oxyde cobalteux avec du soufre (Proust);

3° A l'état amorphe, en chauffant à 200 degrés du cobalt avec une dissolution d'acide sulfureux (Geitner);

4° En fondant le sulfate de colbalt avec du sulfure de baryum et un excès de sel marin; il se présente alors sous la forme de petits prismes à éclat métallique difficiles à séparer du sulfate et du sulfure de baryum. Il ressemble à la millérite ou sulfure de nickel naturel : il est facilement soluble dans les acides, mais lentement dans l'acide acétique. Il n'est pas magnétique (Hjortdahl).

La chaleur de formation Co + S est égale à $10^{cal},9$ (Thomson).

Hydrate de monosulfure. — On précipite pour l'obtenir une solution d'acétate de protoxyde de cobalt, par l'hydrogène sulfuré ou tout autre sel soluble par le sulfure de potassium; ou l'on décompose, par l'hydrogène sulfuré, l'hydrate ou le carbonate de protoxyde. C'est une poudre noire qui, sous l'influence de la chaleur, devient anhydre en perdant de l'eau et de l'acide sulfureux (?) (Proust). Il s'oxyde dans l'air humide et se transforme simplement en sulfate. Il se dissout dans les acides minéraux avec dégagement d'acide sulfhydrique; il se dissout peu dans les acides étendus et froids, et presque pas dans l'acide acétique (Wackenroden).

Encore humide, il se dissout dans l'acide sulfureux (Berthier) et précipite à l'état de sulfure métallique par le sulfate de cadmium, l'acétate de plomb, le chlorure de fer, le nitrate de nickel, le sulfate de cuivre et le nitrate d'argent (Anthon).

SESQUISULFURE ANHYDRE.

Co^2S^3.

1° On chauffe fortement du protoxyde ou du sesquioxyde de cobalt avec du soufre et de la potasse et on lave le produit à l'eau (Berzelius, Fellenberg).

2° On chauffe l'oxyde dans un courant d'hydrogène sulfuré au rouge naissant (Berzelius).

3° On fait passer un courant d'hydrogène sulfuré sur de l'oxysulfure de cobalt chauffé au rouge. 100 parties d'oxysulfure donnent 117 de sulfure (Arfvedson).

Le premier procédé le donne à l'état cristallin graphitoïde; le deuxième, sous forme de masse vert foncé.

4° On l'obtient en lamelles hexagonales, en fondant le carbonate de cobalt avec du soufre et de la soude. Ces lamelles sont irrégulières, d'un gris d'acier et se dissolvent difficilement dans l'eau régale (Schneider).

La vapeur d'eau le décompose au rouge encore plus difficilement que le sulfure de nickel (Regnault). Chauffé dans un courant de chlore, il se décompose, donne du chlorure de soufre et du chlorure de cobalt (123 pour 100). L'action du chlore à froid est nulle.

Hydrate. — C'est le produit obtenu par l'action du sulfhydrate d'ammoniaque jaune sur une dissolution ammoniacale de cobalt exposée à l'air, ou sur

les sels roséo ou purpuréocobaltiques. Il est assez soluble dans l'acide chlorhydrique.

BISULFURE DE COBALT, CoS^2.

On chauffe au rouge du protoxyde de cobalt séché dans un ballon de verre avec trois fois son poids de soufre, en ayant soin d'élever lentement la température au rouge naissant, et d'ajouter un peu de soufre si la masse n'est pas complètement noire.

On peut aussi faire passer un courant d'hydrogène sulfuré à la chaleur rouge sur de l'oxyde de cobalt et faire bouillir la masse verdâtre avec de l'acide chlorhydrique.

C'est une poudre noire terne, qui n'est attaquée ni par les alcalis, ni par les acides, à l'exception de l'acide nitrique et de l'acide sulfurique. Dans l'air humide, elle se transforme en acide sulfurique et en sulfate de protoxyde de cobalt. Au rouge, elle perd du soufre et devient verte (Setterberg).

SULFURE Co^4S^3.

1° Proust l'a préparé en projetant du soufre sur du cobalt chauffé au rouge dans un ballon; la réaction s'accomplit avec production de lumière. Ce chimiste avait pris ce composé pour le monosulfure, Hjortdahl en a donné la vraie formule.

2° Du sulfate de protoxyde de cobalt sec chauffé au rouge blanc perd la moitié de son poids et se transforme en sulfure Co^4S^3 (Berthier).

3° On fait passer un courant d'hydrogène sulfuré sur l'oxyde de cobalt brun commercial porté au rouge.

Le premier procédé le donne en paillettes vertes, à éclat métallique, qui se dissolvent facilement dans les acides avec dégagement d'hydrogène sulfuré; le deuxième, en masses vertes magnétiques, à cassure grenue; le troisième, en masses jaune de laiton, fondues, très magnétiques.

SULFURE Co^3S^4.

A l'état naturel, c'est la linnéite. Il s'obtient : 1° en décomposant une solution de chlorure de cobalt pur par le polysulfure de potassium à la température de 160 degrés (Sénarmont);

2° En portant l'oxyde de cobalt au rouge, et en le soumettant dans cet état à l'action de l'hydrogène sulfuré. Le sulfure produit se présente sous la forme de globules jaune de laiton, à éclat métallique, magnétiques (Hjortdahl).

OXYSULFURE, CoO,CoS.

Quand on fait passer un courant d'oxygène sur du sulfate de protoxyde de cobalt, il se forme de l'acide sulfureux et de l'eau, et il reste une poudre vert foncé, très agglomérée. Ce composé brûle au rouge en donnant de l'acide sulfureux et de l'oxyde de cobalt. A froid, l'acide chlorhydrique s'empare de l'oxyde ; à chaud, il détermine un dégagement d'hydrogène sulfuré (Arfvedson).

SÉLÉNIURE DE COBALT, CoSe.

Le cobalt chauffé se combine avec production de lumière au sélénium et donne ainsi une masse verte, d'un éclat métallique, feuilletée et flexible, fusible au rouge (Berzelius). Fondue avec du borax, elle devient d'un jaune métallique et sa densité est 7,647. Quand on effectue la préparation dans une atmosphère d'hydrogène, il se dégage de l'hydrogène sélénié (Little).

On a trouvé au Hartz un séléniure natif de plomb et de cobalt. C'est la *tilkérodite* ou clausthalite cobaltique.

FLUORURE DE COBALT.

$CoFl + 2HO$.

Gay-Lussac et Thénard en dissolvant du carbonate de cobalt dans de l'acide fluorhydrique ont obtenu des cristaux roses qui ont la composition ci-dessus.

Ils se dissolvent dans la dissolution d'acide fluorhydrique sans décomposition ; ils se dissolvent également dans l'eau froide employée en quantité assez faible pour que la dissolution soit saturée ; mais dans une grande quantité d'eau bouillante, il se décompose en donnant le composé suivant (Berzelius).

Fluorure $2\,CoO, 2\,CoFl^2 + HO$. — C'est une poudre rouge qu'on obtient, comme il vient d'être dit, en faisant digérer la dissolution fluorhydrique avec un excès de carbonate de protoxyde de cobalt (Berzelius).

CHLORURES DE COBALT.

CHLORURE DE COBALT ANHYDRE.

$CoCl$.

1° Le cobalt en poudre prend feu quand on le chauffe dans un courant de chlore et brûle en donnant un produit sublimé en écailles bleues (Davy, Rose).

2° On obtient aussi du chlorure de cobalt anhydre en chauffant du sulfure de cobalt dans le chlore, ou en desséchant, à la température de 140 degrés, du chlorure de cobalt aqueux. Il se présente alors sous la forme d'une masse bleu pâle, ressemblant à l'hydrate d'oxyde de cuivre fraîchement précipité ; cette masse devient molle et se fonce en se refroidissant (Bersch).

Il est facile de sublimer le chlorure de cobalt dans une atmosphère de chlore. D'après Proust, il fondrait avant de se sublimer ; d'autres expérimentateurs n'ont pas observé de fusion.

Il se décompose en chlorure de phosphore et en phosphure de cobalt, quand il est fondu avec le phosphore. Dans cette réaction, il se dégage aussi de l'hydrogène phosphoré (Rose). L'acide sulfurique froid le dissout en dégageant de l'acide chlorhydrique ou même du chlore. Une dissolution d'acide hypochloreux dégage également du chlore et précipite un hydrate de sesquioxyde de cobalt (Balard). Exposé à l'air, il devient rouge après quelques minutes ; il se forme ainsi l'hydrate $CoCl + 6HO$. Il se combine à l'eau à une température inférieure à 80 degrés. Il est soluble dans l'alcool absolu qui en dissout 23,66 pour 100 ; cette solution, d'un beau bleu, paraît noire par transparence. Une partie de chlorure de cobalt dans 2500 parties d'alcool donne une coloration bleue très nette ; au dix-millième, la solution, incolore à froid, devient bleue à chaud. L'addition d'eau fait passer le bleu au violet, puis au rouge. On peut employer cette solution pour le dosage de l'eau (Winkler).

La densité du chlorure de cobalt = 1,0107.

La combinaison $Co + Cl$ dégage $38^{Cal},2$ à l'état solide et 47,4 à l'état dissous (Thomsen).

HYDRATE $CoCl + 2HO$.

On l'obtient en chauffant à 121 degrés les hydrates suivants, d'après Bersch, ou en desséchant l'hydrate à 6 équivalents d'eau sur l'acide sulfurique d'après Mills ; dans le premier cas, il forme une masse cristalline fondue violet foncé ; dans le second cas, une poudre cristalline couleur fleur de pêcher. Ces deux matières sont hygroscopiques et se colorent en violet entre 125 et 140 degrés, de la même manière que le chlorure de chrome sublimé (Bersch). Elles perdraient leurs deux équivalents d'eau à 100 degrés d'après Mills.

HYDRATE $CoCl + 4HO$.

Il est obtenu au moyen de l'hydrate à 6 équivalents séché à 116 degrés. Il se présente sous la forme de cristaux couleur fleur de pêcher qui, à 116 degrés, se désagrègent, sans fondre, et se transforment en l'hydrate à 2 équivalents d'eau. Sous l'influence de l'eau, il se transforme en hydrate à 6 équivalents d'eau. Il ne perd pas d'eau dans l'exsiccateur et son poids ne varie pas quand on le chauffe (Bersch).

HYDRATE $CoCl + 6HO$.

Le chlorure de cobalt, même après avoir été sublimé, se colore à l'air en rose avec perte d'eau, il se dissout alors facilement dans l'eau ; toutefois, le chlorure de cobalt sublimé qui n'a pas été exposé assez longtemps à l'air exige douze heures et plus pour se dissoudre complètement (Proust, Bucholz, Fellenberg). Il forme alors l'hydrate à 6 équivalents. D'ordinaire, on prépare cet hydrate en dissolvant le carbonate de cobalt pur dans l'acide chlorhydrique, ou le métal dans un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide nitrique. On peut aussi décomposer le chlorhydrate de roséocobaltiaque par la chaleur, et dissoudre le résidu dans l'acide chlorhydrique additionné d'un peu d'acide nitrique, reprendre avec l'acide chlorhydrique, puis par l'eau et faire cristalliser (Mills).

Les cristaux se déposent par refroidissement dans la liqueur rouge. Quand le point d'ébullition de la liqueur s'est élevé à 111 degrés, elle devient bleue ; elle n'est plus formée alors que de l'hydrate et se prend par refroidissement en une masse solide de cristaux rouges (Bersch).

Ces cristaux sont rouge cramoisi, non déliquescents, de densité = 1,84 (Bœdeker et Ehlers). Ils fondent à 86°,75. Ils appartiennent au système clinorhombique ; ils se présentent sous la forme de prismes aplatis possédant les faces : p, e^1, h^1, m, angles : $mm = 77° 20'$, $mh^1 = 128°40'$, $ph^1 = 122°19'$, e^1h^1, $131°21'$, $e^1p = 106°20'$, $mp = 109°31'$, $e^1m = 114°22'$. Ces déterminations de Brooke ont été confirmées par celles de Marignac, qui ne diffèrent seulement que de quelques minutes.

Une très faible élévation de température, la chaleur de la main seulement, suffit pour rendre bleus une petite quantité de cristaux. Le papier trempé dans une solution de ces cristaux se dessèche à l'air en bleuissant. Une goutte de la solution concentrée paraît violette par transparence. En s'évaporant à l'air, elle bleuit sur les bords et laisse déposer des cristaux rouges. A 30 degrés, la coloration bleue prend naissance en quelques points ; à 35 degrés, toute la masse est bleu foncé.

Entre 35-39 degrés, les cristaux se fissurent dans toutes les directions, perdent leur brillant et se transforment sans varier de poids en une masse de cristaux bleus, qui reprennent, par refroidissement, leur couleur rouge primitive dans le tube scellé où ils sont contenus. La couleur bleue ressemble à celle de l'indigo et non pas au bleu pâle du chlorure anhydre, et la solution rouge même très étendue devient clairement violette sous l'influence de la chaleur. En présence de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique concentrés, elle bleuit comme les cristaux, d'autant plus facilement que la température est plus élevée.

Encre de sympathie. — Si on trace sur du papier des caractères avec une solution étendue de cobalt, l'écriture est invisible à froid ; elle apparaît en bleu quand on chauffe doucement le papier, pour disparaître de nouveau dans le

refroidissement. De là l'emploi du chlorure de cobalt comme *encre de sympathie*. On obtient une encre sympathique verte au moyen de la recette suivante due à Hellot. On dissout 1 partie de cobalt gris (sulfo-arséniure naturel) dans 3 parties d'eau-forte, on étend de 24 parties d'eau, et on ajoute 1 partie de sel ammoniac ou de sel commun et on filtre.

Le papier sur lequel on a écrit au moyen de cette encre ne doit pas être chauffé trop fortement ni trop souvent, sinon les caractères deviennent noirs et ne disparaissent plus par refroidissement.

Le chlorure de cobalt, $CoCl + 6HO$, perd 4 équivalents d'eau à la température de 45-52 degrés, ou même à la température ordinaire sur l'acide sulfurique, et forme un sel possédant une couleur rosée, $CoCl + 2HO$. Un nouvel équivalent disparaît à 100 degrés, et il se produit ainsi un hydrate violet, $CoCl + HO$. Ce dernier peut être obtenu immédiatement sous forme d'aiguilles soyeuses, par l'évaporation de la solution du chlorure à 90-95 degrés. Le dernier équivalent d'eau disparaît entre 110-120 degrés, ainsi qu'une partie du chlore, qui est remplacé par de l'oxygène ; le chlorure est ainsi transformé en sel basique. Le sel anhydre est de couleur bleue.

Mais une pareille dissociation des hydrates de chlorure de cobalt s'accomplit sous d'autres influences que celle de la température : les composés avides d'eau, tels que l'acide chlorhydrique et l'alcool, et même les corps hygroscopiques comme le papier, suffisent pour la déterminer (Politzine).

Hydrate $CoCl + 8HO$? — Rammelsberg a décrit un hydrate, possédant cette composition, cristallisé en octaèdres réguliers. Marignac n'a pas pu l'obtenir, et il n'a pas été signalé par d'autres expérimentateurs.

CHLORURE COBALTIQUE OU SESQUICHLORURE DE COBALT.

Co^2Cl^3.

On ne le connaît qu'en dissolution. L'acide chlorhydrique froid dissout l'hydrate de sesquioxyde de cobalt et forme une liqueur assez peu stable pour que la moindre élévation de température suffise pour faire dégager du chlore et ramener le sesquichlorure à l'état de protochlorure. On ne peut pas parvenir du reste à fixer sur le cobalt la quantité de chlore suffisante pour former le sesquichlorure (Winkelblech).

La transformation du protochlorure en sesquichlorure s'accomplit spontanément sous l'influence de l'ammoniaque ; elle est la conséquence de la production des cobaltamines (voy. plus loin ces composés).

BROMURES DE COBALT.

BROMURE ANHYDRE.

CoBr.

Le cobalt chauffé au rouge faible se combine avec les vapeurs de brome et donne un composé vert qui fond au rouge faible en se décomposant partiellement (Berthemot). On l'obtient aussi comme résidu vert bleuâtre en déshydratant par la chaleur l'hydrate suivant (Rammelsberg). Le cobalt est à peine attaqué par le brome en présence de l'éther (Nicklès).

Il donne avec l'ammoniaque le composé CoBr.3 AzH^3, poudre rouge, brunissant peu à peu, que l'eau décompose.

BROMURE HYDRATÉ.

On l'obtient en chauffant du cobalt avec du brome et de l'eau. La liqueur rouge devient violette pendant l'évaporation et laisse comme résidu une masse verte (Berthemot). Quand on effectue l'évaporation sur l'acide sulfurique, on obtient des cristaux rouges, qui s'effleurissent bientôt sur l'acide sulfurique et deviennent déliquescents à l'air (Rammelsberg).

IODURES DE COBALT.

IODURE CoI.

Le cobalt en poudre chauffé dans un tube de verre se combine avec l'iode et forme une masse verdâtre fusible, verte ou brune, en présence d'une petite quantité d'eau, et rouge quand elle est en solution. La solution aqueuse laisse par évaporation une masse vert foncé, très déliquescente, soluble dans l'eau et dans l'alcool (Erdmann, Rammelsberg).

Une solution concentrée d'iodure de cobalt donne avec l'ammoniaque un précipité blanc, rougeâtre, soluble à chaud et qui se dépose par refroidissement en petits cristaux roses dont la formule est $CoI + 2\,AzH^3$; ils seront décrits avec les dérivés ammoniacaux du cobalt.

HYDRATE D'IODURE.

$CoI + 2HO$.

L'iode, en présence de l'eau, dissout à l'ébullition le cobalt réduit par l'hydrogène. La solution d'iodure, d'abord rouge, devient d'un vert foncé, quand on

la concentre à la température de 120 degrés. Elle laisse déposer ensuite, dans l'exsiccateur, de petits cristaux verts, extrêmement déliquescents, qui ont la composition ci-dessus.

HYDRATE D'IODURE.

$CoI + 6HO$.

Si la solution d'iodure a été concentrée à la température de 50 degrés, jusqu'à ce qu'elle commence à devenir verte, elle donne par refroidissement dans l'air sec de beaux prismes hexagonaux, d'un rouge foncé, déliquescents, cristallisés avec 6 équivalents d'eau (Hartley).

OXYIODURE.

CO^2IO.

Quand on déshydrate à l'air l'iodure $CoI + 2HO$, il perd de l'iode et se transforme en oxiyodure.

PHOSPHURES.

PHOSPHURE DE COBALT.

1° On projette des morceaux de phosphore sur du cobalt chauffé au rouge.

2° On chauffe au rouge 1 partie de cobalt avec 1 partie d'acide phosphorique vitreux et 1/16 de charbon (Pelletier).

On obtient par ces deux procédés une matière en faisceaux flexibles, d'un éclat métallique, blanc bleuâtre et cassant, plus fusible que le cobalt. Elle contient 94 pour 100 de métal et 6 pour 100 de phosphore; elle devient mate à l'air, et, quand elle est chauffée, elle s'enflamme et se réduit en un verre bleu foncé (Pelletier).

3° On peut aussi porter au feu de forge pendant une heure un mélange composé de 70 parties de cobalt métallique ou d'oxyde, 100 parties de cendres d'os, 50 parties de quartz en poudre et 10 parties de charbon. On obtient ainsi une masse blanche, brillante, très cassante, très fusible, non magnétique, et dans les anfractuosités de laquelle on remarque des aiguilles cristallines (Berthier).

Ce composé renferme un grand excès de métal; on ne peut pas lui assigner une formule.

PHOSPHURE Co^2Ph^2.

1° Le chlorure de cobalt chauffé se transforme, sous l'influence de l'hydrogène phosphoré, en un corps vert, insoluble dans l'acide chlorhydrique concentré, mais soluble dans l'acide nitrique.

2° Le phosphate tribasique de protoxyde de cobalt, tel qu'on l'obtient en précipitant le chlorure de cobalt au moyen du pyrophosphate de soude, est réduit par l'hydrogène à la température du rouge en une poudre noire, qui s'enflamme vivement à une faible température dans un courant de chlore et brûle en donnant du chlorure de phosphore et, comme résidu, du chlorure de cobalt (H. Rose).

Le cobalt réduit par l'hydrogène, chauffé dans la vapeur de phosphore au rouge naissant, se combine avec un faible dégagement de lumière et donne une masse verte, cristalline, à éclat métallique, dont la densité = 5,62. La formule de ce dernier composé paraît être Co^4Ph^3. Cette formule exige Co = 71,73 pour 100. Ph = 28,27, on a trouvé Co = 71,59 et Ph = 28,41 (Schrötter).

ARSÉNIURES.

ARSÉNIURE DE COBALT.

Sous l'influence de la chaleur, un mélange de 2 parties de cobalt et 3 d'arsenic en poudre se combine en donnant une flamme rougeâtre. Le produit de la combinaison est une masse verte (Gehlen).

TRIARSÉNIURE DE COBALT.

Co^2As^3.

La skuttérudite, qui a été décrite en même temps que les autres minerais de cobalt, possède cette composition. Son poids spécifique est compris entre 6,74 et 6,84. Sa couleur varie du blanc de l'étain au vert du plomb. Elle possède un éclat assez brillant.

Les sulfoarséniures de cobalt qui n'ont pas été précédemment décrits le seront à la suite des arséniates.

ANTIMONIURE DE COBALT.

L'antimoine, comme l'arsenic, se combine directement au cobalt et 1 partie de cobalt pour 2 d'antimoine donnent un produit gris de fer à éclat métallique (Gehlen).

Voyez plus loin pour les sels antimonieux et antimoniques.

COMPOSÉS TERNAIRES

HYPOSULFITE DE PROTOXYDE DE COBALT.

On l'obtient en traitant une dissolution de sulfate de cobalt par de l'hyposulfite de strontiane. La liqueur filtrée, évaporée à une température modérée, passe d'abord au bleu, puis se trouble par suite d'un dépôt de soufre, et donne enfin une masse cristalline rouge foncé (Rammelsberg).

SULFITES DE PROTOXYDE DE COBALT.

SULFITE NEUTRE.

Sulfite $CoOSO^2+5HO$. — Quand on fait passer un courant d'acide sulfureux dans de l'eau tenant de l'hydrate de protoxyde en suspension et qu'on porte à l'ébullition, il se forme dans la solution, après quelques jours de repos, des cristaux grenus de sulfite de cobalt renfermant 5 équivalents d'eau de cristallisation (Muspratt).

Sulfite $CoOSO^2+3HO$. — Si au lieu d'abandonner dans un vase fermé la liqueur saturée d'acide sulfureux, on l'évapore dans un courant d'hydrogène, on obtient de jolis cristaux microscopiques couleur fleur de pêcher, qui sont presque insolubles dans l'eau et renferment 3 molécules d'eau de cristallisation (Rammelsberg).

Sulfite $CoOSO^2+HO$ (?). — La dissolution du carbonate de protoxyde dans l'acide sulfureux aqueux s'effectue facilement. Traitée par l'alcool, cette dissolution abandonne un précipité floconneux d'un beau rouge, que l'on considère comme du sulfite ne contenant qu'un seul équivalent d'eau de cristallisation.

SULFITE BASIQUE.

Le sulfite de potasse détermine, dans une dissolution de sel de protoxyde de cobalt, à froid dans une solution neutre, mais mieux à l'ébullition, un précipité de sulfite de cobalt basique, qui reste basique après les lavages (Berthier).

HYPOSULFATE DE PROTOXYDE DE COBALT.

$$CoO.S^2O^5+6HO.$$

On décompose le sulfate de protoxyde de cobalt par une quantité calculée d'hyposulfate de baryte et on évapore le précipité filtré à une température

modérée. C'est une masse rouge rosé, cristallisée d'une manière confuse. Au rouge, elle se décompose et laisse comme résidu 47,74 pour 100 de sulfate de cobalt. Elle est facilement soluble dans l'eau et non déliquescente (Heeren).

SULFATES DE COBALT.

SULFATE DE PROTOXYDE DE COBALT ANHYDRE.

C'est une poudre rose rouge que l'on obtient en déshydratant par la chaleur un des sels cristallisés qui suivent.

Solubilité dans l'eau :

100 parties d'eau à	3°	10°	20°	24°	29°	35°	44°	50°	60°	70°	
dissolvent...	26,5	39,5	36,4	36,9	40	86,3	50,4	55,2	60,4	65,7	parties

du sel anhydre (Tobler).

D'après Hauer, 100 parties d'eau ne dissoudraient que 23,88 du sel anhydre de 11 à 14 degrés.

SULFATE ORDINAIRE.

$CoO,SO^3 + 7HO$.

Il se trouve à l'état naturel et est désigné sous le nom de *rhodalose* ou *biébérite*.

Il se prépare en dissolvant le protoxyde de cobalt ou son carbonate dans l'acide sulfurique étendu.

Si on veut le préparer au moyen d'un minerai de cobalt, on peut employer le procédé suivant : le cobalt gris, de Tunaberg, ou sulfoarséniure de cobalt, est réduit en poudre fine et soigneusement grillé au moufle. On poursuit le grillage, en ajoutant à plusieurs reprises du charbon en poudre, tant que l'odeur de l'arsenic se manifeste. On dissout le résidu de cette opération dans l'acide sulfurique additionné d'un peu d'acide chlorhydrique, et dans la solution étendue d'eau, on précipite le fer par le carbonate de chaux et l'arsenic par l'hydrogène sulfuré. On filtre, on concentre la liqueur, et l'on obtient ainsi des cristaux de sulfate de cobalt pur, pourvu que le minerai primitif soit exempt de nickel.

Il cristallise assez difficilement en donnant des cristaux rouge cramoisi, clinorhombiques, isomorphes avec le sulfate de fer (Brooke, Mitscherlich).

Marignac a observé les faces p, m, g^1, e^1, e^3, o^1, o^3, $d^{1/2}$, $d^1 b^{1/3} g^1$. Angles $d^1 b^{1/3} g^1 : m = 138°49'$, $m\,m$ (angle du prisme) $= 82°22'$; $p\,d^{1/2} = 124°22'$; $p\,m = 99°36'$, $p\,o^3 = 159°21'$; $p\,o^1 = 136°38'$; $p\,e^1 = 61°51'$; $p\,e^3 = 153°42'$; $p\,e^1 = {}^*124$ degrés ; $e^1\,e^1$ (en avant) $= 68$ degrés ; $p : d^1 b^{1/3} g^1 = 112°25$; $g^1 : d^1 b^{1/3} g^1 = 148°21'$; $g^1\,d^{1/2} = 129°3'$; $g^1\,o^1 = 90$ degrés ; $d^{1/2}\,d^{1/2} = 101°54'$.

Les angles calculés ne diffèrent pas de 15 minutes des angles observés. Les déterminations de Brooke concordent bien avec celles de Marignac.

Cette substance possède un léger goût d'amertume et une saveur métallique ; sous l'influence de la chaleur, les cristaux perdent les éléments de l'eau et deviennent opaques et rouge rosé. Ils ne perdent pas leur acide, même à la température du rouge. Ils se dissolvent dans 24 parties d'eau froide et sont insolubles dans l'alcool (Persoz). La densité des cristaux = 1,925 (Schiff).

L'acide acétique précipite le sel de sa solution aqueuse et il ne reste plus de cobalt dans le liquide (Persoz). Les caractères tracés sur le papier avec une solution de sulfate de cobalt deviennent rouges chaque fois qu'on les chauffe. Le sulfate de cobalt et le sulfate de nickel n'ont pas, ainsi qu'on l'avait pensé, des couleurs exactement complémentaires (A. Müller).

Sulfate CoO,SO^3+6HO. — Les cristaux de cette composition sont des prismes obliques isomorphes des cristaux de sulfate de zinc et de sulfate de magnésie. Ils prennent naissance dans une solution du sel précédent maintenue entre 40 et 50 degrés.

Les cristaux sont en forme de table ; la face dominante est la base p. On observe en outre les faces $d^{1/2}$ m, $b^{1/2}$, $b^{3/4}$, b^1, h^1, o^1 et a^1. Les angles sont : $m\,m = {}^*71°52'$; $h^1\,m = 125°56'$; $p\,d^{1/2} = 119°57'$; $p\,m = {}^*95°6'$; $p\,b^{1/2} = 57°20'$; $p\,b^1 = {}^*48°30'$; $p\,h^1 = 98°43'$; $p\,o^1 = 75°10'$; $p\,a^1 = 55°42'$; $d^1\,d^1 = 90°27'$; $b^{3/4}\,b^{3/4} = 93°38'$; $b^1\,b^1 = 104°59'$; $m\,e^1 = 115°24'$; $e^1\,b^1 = 137°12'$. Les angles observés ne diffèrent des angles calculés que de 18 minutes (Marignac).

Sulfate CoO,SO^3+4HO. — C'est le précipité qu'on obtient en versant peu à peu une solution concentrée de sulfate de cobalt dans de l'acide sulfurique. Ce précipité desséché sur des plaques poreuses se présente sous la forme d'une poudre couleur fleur de pêcher (Frödhe).

Sulfate basique. — Berzelius décrit sous ce nom un précipité rouge de chair peu soluble dans l'eau, qu'il a obtenu en précipitant le sulfate neutre précédent par une quantité d'alcali insuffisante.

SULFATE D'OXYDES BASIQUES.

$$Co^2O^3.6\,CoO.SO^3 + 3HO.$$

Une solution concentrée de sulfate de protoxyde de cobalt traitée par l'ammoniaque concentrée donne un précipité vert, qui se redissout peu à peu, mais qui est précipité de nouveau par addition d'eau. Il présente la composition exprimée par la formule ci-dessus et ne se modifie pas par ébullition avec la potasse concentrée ou l'ammoniaque caustique (Gentele).

SÉLÉNIATES DE PROTOXYDE DE COBALT.

On les prépare en décomposant le carbonate de protoxyde de cobalt par l'acide sélénique. Les différents hydrates se produisent suivant la température à laquelle a lieu la cristallisation.

Séléniate $CoO.SeO^3 + 7 HO$. — Ils se forment quand la cristallisation a lieu au-dessous de 10 degrés (Mitscherlich).

Ils prennent naissance entre 4 et 6 degrés et se présentent sous la forme de prismes gros, peu consistants, sans beaucoup d'éclat, et sont isomorphes avec les cristaux du sulfate correspondant. On a observé sur ces cristaux les faces m, g^1, p, e^1, a^1. Les faces g^1 sont toujours très peu développées, la base p l'est beaucoup, ce qui donne aux cristaux une apparence tabulaire. Angles : $m\,m = 82°21'$; $m\,g^1 = 146°11'$; $e^1\,p = 123°49'$; $e^1\,m = 136°2'$; $e^1\,a^1 = 105°1'$; $m\,p = 99°46'5$; $p\,b^{1/2} = 117°44'$. Pas de clivage net (Topsöe).

A l'air, ils perdent leur éclat très rapidement et se transforment en cristaux à 6 équivalents d'eau. Ils sont extrêmement solubles dans l'eau et leur densité $= 2{,}135$ (Topsöe).

Séléniate $CoOSeO^3 + 6 HO$. — Il prend naissance dans une solution maintenue vers 15 degrés ; il est isomorphe du sulfate, qui se forme à la température de 30 degrés (Mitscherlich). Ce sulfate contient 6 équivalents d'eau de cristallisation, ainsi que Marignac l'a montré.

Le séléniate à 6 équivalents est celui qui prend habituellement naissance à la température ordinaire. Ses cristaux sont en forme de tables, la base p étant la face dominante, on remarque les faces $d^{1/2}$, m, $b^{1/4}$, $b^{3/4}$, b^1, h^1, $a^{1/2}$, a^1, la face b^1 manque parfois, et $d^{1/2}$ est toujours peu développée. Les faces sont peu brillantes, souvent inégales et corrodées. La dispersion est assez nette suivant a^1. Angles : $m\,m = 107°13'$; $h^1\,p = 81°46'$; $h^1\,a^1 = 137°34'$; $h^1\,a^{1/2} = 156°48'$; $p\,a^1 = {}^*124°12'$; $p\,a^{1/2} = 104°59'$; $m\,d^{1/2} = 155°9'$; $m\,p = 94°53'$; $m\,b^{1/4} = 166°10'$; $m\,b^{3/4} = 142°22'$; $m\,b^1 = 133°34'$; $d^{1/2}\,p = 119°44'$; $p\,b^1 = {}^*122°45'$; $p\,b^{1/4} = 98°57'$; $h^1\,d^{1/2} = 125°17'$; $b^1\,m = {}^*137°31'$. L'écart entre les angles observés et les angles calculés n'est pas supérieur à 17 minutes.

Ce sel présente la même coloration que le sulfate correspondant; il est transparent et facilement soluble dans l'eau et ne se décompose pas sous l'influence de l'air à la température ordinaire. Sa densité $= 2{,}715$ (Topsöe).

Séléniate $CoO,SeO^3 + 5 HO$. — Les cristaux de ce sel sont isomorphes avec ceux du sulfate de maganèse. Ils prennent naissance dans une liqueur maintenue à une température comprise entre 40 et 60 degrés ; ils se déposent en petits cristaux qui paraissent tricliniques.

Les angles de ces cristaux semblent différer peu de ceux du sulfate de manganèse, mais il a été impossible de les mesurer exactement. Ils présentent les faces h^1, t, g^1, m, dans la zone de l'axe principal, g^1, i^1, p, dans celle de la petite

diagonale, h^1, p, o^1, dans la zone de la grande diagonale; les faces i^1 et o^1 sont toujours secondaires; les faces h^1, t ont des tendances à devenir prédominantes. Dans la zone de l'axe principal, les faces sont étroites, presque linéaires, mais brillantes.

Ces cristaux sont stables à l'air, faiblement solubles dans l'eau, s'altèrent superficiellement vers 60 degrés. Leur densité = 2,512 (Topsöe).

SÉLÉNITE DE COBALT.

Poudre rouge rosé, insoluble dans l'eau.

BISÉLÉNITE DE COBALT.

Il reste sous forme de vernis transparent, rouge pourpre après l'évaporation de la solution de sélénite (Berzelius).

TELLURATE, TELLURITE ET TELLURURE DE COBALT.

Ils ont été préparés par Berzelius ; le *tellurate* est un précipité volumineux bleu pourpre, le *tellurite* est de couleur pourpre foncé, le *tellurure* est noir.

CHLORATE DE COBALT.

$$CoOClO^5 + 6HO.$$

On l'obtient en décomposant le chlorate de baryte par le sulfate de cobalt. Il se présente en cubo-octaèdres déliquescents, facilement solubles dans l'alcool, fondant à 50 degrés, et se décomposant à 100 degrés, en chlore, oxygène, eau et protoxyde de cobalt (Wächter).

BROMATE DE PROTOXYDE.

$$CoO.BrO^5 + 6HO.$$

Ce sel se présente cristallisé en octaèdres rouge hyacinthe réguliers, transparents, qui résultent de l'action du sulfate de protoxyde de cobalt sur le bromate de baryte.

La liqueur filtrée après la précipitation du sulfate de baryte, concentrée par évaporation sur l'acide sulfurique, laisse déposer les cristaux. Ils sont isomorphes avec les cristaux de bromate de magnésie, de zinc et de nickel. La chaleur les décompose en brome, oxygène et protoxyde de cobalt ; ils se dissolvent dans 2,2 parties d'eau froide, et la solution, à une faible température, laisse déjà dégager du brome tandis qu'il se forme un dépôt d'oxyde (Rammelsberg).

IODATE DE COBALT.

$CoO.IO^5$.

Le carbonate de protoxyde de cobalt fraîchement précipité se combine à froid avec l'acide iodique en solution aqueuse. Les eaux mères évaporées abandonnent l'iodate sous la forme de croûtes cristallines.

A 200 degrés, il perd 5,5 pour 100 d'eau et chauffé au rouge dans un ballon, il se décompose en iode, oxygène et oxyde noir de cobalt Co^3O^4, qui garde l'apparence des cristaux primitifs. Il se dissout dans 148 pour 100 d'eau à 15 degrés, et dans 90 pour 100 d'eau bouillante (Rammelsberg).

PERIODATE DE COBALT.

$7CoO.2IO^7.18HO$.

Quand on traite le periodate de soude sec par un excès de sulfate de protoxyde de cobalt, le periodate de cobalt reste sous la forme d'une poudre jaune tirant sur le vert. Cette substance est attaquée par l'acide chlorhydrique avec un dégagement de chlore et se dissout à chaud avec une couleur verte. Elle se dissout mais assez difficilement dans l'acide nitrique, facilement dans l'acide sulfureux. Quand on chauffe le sel desséché sur l'acide sulfurique, il se dégage de l'eau et de l'oxygène, mais pas d'iode, même à 320 degrés. Au rouge, il donne de l'oxyde salin pur (Lautsch). Rammelsberg n'a pas pu obtenir ce sel; il n'a obtenu que de l'iodate et du sesquioxyde.

Quand, au lieu de periodate de soude, on emploie le periodate de baryte, on obtient un sel différent du précédent mais très voisin (Rammelsberg, Lautsch).

NITRATES DE COBALT.

NITRATE BASIQUE OU SOUS-NITRATE.

$6CoO.AzO^5 + 5HO$.

C'est le précipité bleu qui se forme quand on ajoute un excès d'ammoniaque à une solution de nitrate neutre, privée d'air par l'ébullition. Il devient vert d'herbe et commence à se dissoudre dans la liqueur aussitôt que l'air y pénètre, et malgré toutes les précautions apportées au lavage et à la dessiccation, on ne peut empêcher ce produit de s'altérer plus ou moins profondément par oxydation. Il se présente ordinairement sous la forme d'une poudre verte dont la couleur se fonce sous l'action de la chaleur en même temps qu'elle perd de l'eau. Récemment précipité et exposé à l'air, il jaunit en se transformant en hydrate d'oxyde intermédiaire et en nitrate neutre, qui communique à la liqueur une teinte rouge à mesure qu'il se dissout (Winkelblech).

NITRATE NEUTRE DE PROTOXYDE DE COBALT.

$CoO,AzO^5 + 6HO.$

Il se prépare par la dissolution du protoxyde de cobalt, ou d'un de ses hydrates, ou du carbonate dans l'acide nitrique. Il cristallise facilement soit par évaporation dans le vide, soit par refroidissement de la solution concentrée. Au lieu de cristaux isolés, on n'obtient qu'une masse de cristaux groupés d'une manière confuse. Sa dissolution et ses cristaux sont d'un beau rouge cramoisi. Il est déliquescent à l'air humide, quand le temps n'est pas sec. Il fond au-dessous de 100 degrés dans son eau de cristallisation ; il perd une partie de cette eau et la masse fondue du violet passe au vert. A plus haute température, il se décompose en oxyde noir avec bouillonnement et dégagement d'acide hypoazotique (Millon). On peut employer sa dissolution comme encre sympathique.

Les cristaux sont clinorhombiques, tabulaires, la base p est la face dominante. Dans la zone de l'axe principal, on observe les faces m et h^1 (cette dernière est à peine indiquée), dans l'autre zone, e^1 et o^1. Angles : $mm = 82°22'$; $pm = 97°30'$; $po^1 = 129°30'$; $ph^1 = 101°26'$; $mh^1 = 125°31'$; $pe^1 = 118°4'$. Ils sont isomorphes avec le sel de nickel correspondant : leur densité $= 1,83$ (Marignac).

NITRATE DE SESQUIOXYDE.

Quand l'évaporation de la solution, qui a donné naissance au sel précédent, se fait à une douce chaleur, il se dégage de l'oxyde d'azote, et il se forme des petits cristaux bruns, qui se dissolvent dans l'eau, en lui communiquant une teinte brune. Ces cristaux paraissent être un sel très basique de sesquioxyde de cobalt. La solution précipite par la potasse. Dans les solutions étendues, le carbonate de potasse ne forme pas de précipité, mais donne naissance à des cristaux rouge foncé, qui constituent, avec l'eau chaude, un carbonate basique de protoxyde.

NITRITE DE PROTOXYDE DE COBALT (?).

En décomposant le nitrite de baryte par le sulfate, il se forme une liqueur foncée, brune ou rouge de vin, qui contiendrait en dissolution du nitrite de protoxyde de cobalt.

Évaporée dans le vide, cette liqueur donne lieu à un dégagement considérable de vapeurs nitreuses, et elle laisse comme résidu des paillettes rouges formant un sel de protoxyde et de peroxyde de cobalt (Lang, Hampe).

HYPOPHOSPHITE DE PROTOXYDE DE COBALT.

$CoO,2HO.PhO + 6HO$.

Il se prépare : 1° en saturant à la température ordinaire une solution aqueuse d'acide hypophosphoreux avec de l'hydrate de protoxyde de cobalt. Cela fait, on filtre et on évapore dans le vide ; la solution laisse déposer des octaèdres et des cubo-octaèdres efflorescents, isomorphes avec le sel de magnésie (H. Rose).

2° On l'obtient aussi par double décomposition entre l'hypophosphate de baryte et le sulfate de cobalt (Wurtz). Il perd à 100 degrés ses six équivalents d'eau de cristallisation (exp. 36,6, théor. 36,36). Chauffé au rouge dans un ballon, il dégage de l'eau et un gaz qui, une fois enflammé, brûle en donnant fortement la flamme du phosphore, bien que ce composé ne donne pas de phosphore par sublimation.

Le résidu noir à peine boursouflé contient 44,30 pour 100 d'oxyde de cobalt CoO, et pourrait peut-être se formuler 5 CoO, 3 PhO^5. La réaction serait alors représentée ainsi qu'il suit :

$$5(CoO,2HOPhO) = 5CoO.3PhO^5 + 2PhH^3 + 4H.$$

En évaporant avec de l'acide nitrique une solution de ce sel cristallisé, il reste 71,72 pour 100 de métaphosphate de protoxyde de cobalt ; le rendement théorique devrait être 73,07 (Rose).

PHOSPHITE DE PROTOXYDE DE COBALT.

$CoO.PhO^3H$.

On le prépare soit par double décomposition entre le phosphate d'ammoniaque et le chlorure de cobalt (Rose), soit en introduisant dans une solution aqueuse de chlorure de phosphore du carbonate de protoxyde de cobalt fraîchement précipité. Dans ce dernier procédé, il faut avoir soin de neutraliser partiellement la liqueur par la soude, en lui laissant une réaction acide afin d'éviter de précipiter du protoxyde de cobalt et du chlorure de cobalt basique (Rammelsberg).

C'est une poudre rouge pâle quand elle a été desséchée à la température ordinaire, et d'un beau bleu quand elle l'a été à 250 degrés. A cette température, elle perd 2 équivalents d'eau (de 19,8 — 21,85 pour 100 ; théorie, 20,46) et présente la composition $CoOPhO^3$; en séjournant sur l'acide sulfurique, elle ne perd que 1 seul équivalent (9,08 pour 100 ; théorie, 10,23) (Rammelsberg).

Portée au rouge, elle dégage de l'hydrogène exempt de phosphore, et noircit en produisant de la lumière et en laissant un mélange de phosphure de cobalt

et de pyrophosphate de protoxyde de cobalt. Cette réaction peut se représenter par la formule :

$$7\,CoO.PO^3H^2 = 7H + CoP + 3[(CoO)^2PO^5].$$

En traitant le sel desséché par l'acide nitrique, on obtient 102,4 à 103,9 pour 100 de pyrophosphate ; le calcul, d'après la formule, exige 105 pour 100.

PHOSPHATES DE PROTOXYDE DE COBALT.

PYROMÉTAPHOSPHATE DE PROTOXYDE DE COBALT.

$$CoO.PhO^5.2CoO\,PhO^5.$$

Il se forme dans la décomposition de l'orthophosphate d'oxyde de lutéocobaltiaque à la chaleur rouge, et reste sous forme d'une poudre violette, contenant 43,58 pour 100 de cobalt (calcul, 44,2).

PYROMÉTAPHOSPHATE $4(CoOPhO^5)(CoO)^2PhO^5$.

C'est le résidu de la calcination de l'orthométaphosphate de lutéocobaltiaque. C'est une poudre bleu de smalt, qui rougit sous l'influence de l'acide sulfurique concentré, ainsi que par la soude ; le résidu, après lavages, est, en grande partie, soluble dans l'acide chlorhydrique étendu ; la portion insoluble est d'un beau rose et peut être identique au sel suivant (Braun).

MONOMÉTAPHOSPHATE.

$$CoO.PhO^5.$$

On traite du sulfate de cobalt par un excès d'acide phosphorique, on évapore à siccité et on chauffe dans un creuset de platine à la température de 316 degrés. Il se sépare sous la forme d'une poudre d'un beau rouge, insoluble dans l'eau et dans les acides étendus, mais soluble dans l'acide sulfurique concentré (Maddrell).

DIMÉTAPHOSPHATE.

$$2CoO.2PhO^5.$$

Quand on calcine le phosphate acide roséocobaltiaque, on obtient ce sel. Il est bleu de lavande, quand on a calciné le sel en cristaux ; bleu de smalt, quand on a calciné le sel pulvérisé. Avec l'ammoniaque concentrée, cette composition

donne une solution brune et un résidu brun; avec la potasse à froid, une poudre rouge rosé; à chaud, une solution d'abord bleue, qui passe à l'état d'hydrate d'oxyde brun noir; l'acide sulfurique concentré ne dissout pas ce sel à froid; à chaud, il le dissout faiblement en laissant un résidu d'un beau rouge cramoisi qui, débarrassé de l'acide sulfurique, se dissout dans l'eau avec une coloration rouge rosé (Braun).

HEXAMÉTAPHOSPHATE.

L'hexamétaphosphate de soude précipite le sulfate de cobalt à l'état d'un précipité qui se rassemble, par l'agitation, en gouttelettes huileuses, insolubles dans un excès du précipitant (H. Rose).

ORTHOPHOSPHATE TRIBASIQUE.

Le phosphate de cobalt se présente sous la forme d'un précipité floconneux violet, quand on le prépare en traitant par le phosphate de soude une solution d'un sel de protoxyde de cobalt (H. Rose). Ce précipité se dissout dans un excès d'acide phosphorique avec une couleur rouge foncé; dans l'ammoniaque, avec une couleur jaune passant au brun; il se dissout aussi en faible quantité dans le chlorhydrate et dans le nitrate d'ammoniaque. Sous l'influence de la chaleur, la solution rouge devient violette (Salvétat).

Il cristallise soit avec 2, soit avec 8 équivalents d'eau.

PHOSPHATE $3CoOPhO^5 + 2HO$.

Debray prépare ce sel soit en dissolvant le protoxyde de cobalt dans l'acide phosphorique et en chauffant la dissolution acide à la température de 250 degrés, soit en précipitant un sel de cobalt par le phosphate de chaux acide et en chauffant l'orthophosphate bibasique ainsi formé en tube scellé.

M. Chancel obtient ce même sel en faisant bouillir avec de l'eau le pyrophosphate de cobalt et d'ammoniaque; mais le produit retient toujours de l'ammoniaque.

PHOSPHATE $3CoO,PhO^5 + 8HO$.

Le pyrophosphate de protoxyde de cobalt, chauffé à la température de 280 degrés pendant cinq ou six heures, dans un tube scellé, se transforme en métaphosphate qui reste dissous, et en orthophosphate qui se précipite en petits octaèdres rouge rosé, passant au violet par la chaleur. L'addition d'alcool à la liqueur détermine la transformation du métaphosphate en orthophosphate et la précipitation de ce dernier (A. Reynoso).

C'est ce sel qu'on trouve dans le commerce sous le nom de *phosphate de cobalt*. Il contient ordinairement du fer, de l'alumine et du nickel.

PHOSPHATE DE COBALT.

$2CoO.HO.PhO^5 + 3HO$.

M. Debray l'a obtenu de deux manières : soit en mettant à digérer du carbonate de cobalt avec de l'acide phosphorique, et en faisant bouillir la solution acide, soit en décomposant à l'ébullition le phosphate acide de chaux par un sel de cobalt.

PHOSPHATE $2CoO,HOPhO^5 + 5HO$.

On précipite le chlorure de cobalt par un excès de pyrophosphate de soude, on prend la moitié du précipité pour la dissoudre dans aussi peu d'acide chlorhydrique que possible, et on ajoute l'autre moitié à la solution ainsi obtenue. Après quelque temps, le précipité floconneux couleur rouge lilas se transforme en cristaux feuilletés violet clair, groupés en forme de boule et très durs (Bœdeker).

ORTHOPHOSPHATE MONOBASIQUE.

Il s'obtient, en même temps que l'orthophosphate tribasique, en chauffant le pyrophosphate de protoxyde de cobalt à la température de 280 degrés (voy. l'orthophosphate tribasique à 8 HO). Il est gommeux et se décompose par addition d'alcool (Reynoso).

PYROPHOSPHATE DE PROTOXYDE DE COBALT.

En traitant un sel de cobalt par le pyrophosphate de soude, on obtient un précipité de pyrophosphate de cobalt. Ce précipité se redissout dans un excès de réactif (Stromeyer).

ARSÉNITES DE COBALT.

ARSÉNITE BIBASIQUE.

$2CoO.AsO^3$.

On l'obtient en précipitant au moyen de l'arsénite de potasse un sel de cobalt dissous. A l'état de précipité, il est rouge rose; mais desséché, il devient foncé et granuleux. Il se rencontre parfois, mais rarement dans l'érythrine (Proust). Sa composition correspond à celle de l'arsénite de potasse $2KO,AsO^3$ et doit être formulée $2CoO,AsO^3$ (A. Girard).

Chauffé dans un vase de verre, il donne de l'acide arsénieux et colore le verre

en bleu. Traité par la potasse chaude, il se décompose en donnant du protoxyde de cobalt et une liqueur bleue, qui laisse déposer, quand on l'étend d'eau, le protoxyde qu'elle tient en dissolution. Il se dissout dans l'acide nitrique avec dégagement de vapeurs rutilantes, dans l'acide chlorhydrique avec une coloration rouge, et dans l'ammoniaque (Proust).

Ce sel ne se dissout dans la potasse ou la soude qu'à l'état naissant, quand on ajoute à la dissolution d'un sel de protoxyde de cobalt de l'arsénite de potasse en présence d'un excès d'alcali (Reynoso).

BIARSÉNITE DE COBALT.

$3CoO.2AsO^3$.

On ajoute à une solution de chlorure de cobalt, contenant un grand excès de sel ammoniac, de l'arsénite de potasse, tant qu'il se dégage de l'ammoniaque. Le précipité fraîchement obtenu est rouge rose pâle; sous l'influence de la chaleur, il devient plus dense et se fonce, il perd de l'eau et de l'acide arsénieux et laisse un résidu fondu, d'un beau bleu, qui se prend, par refroidissement, en une masse cristalline. La potasse, à l'ébullition, décompose ce sel en donnant de l'hydrate d'oxyde bleu; l'acide chlorhydrique le décompose également et l'acide nitrique le dissout en le transformant en arséniate. A 100 degrés, il perd 103 pour 100 d'eau, ce qui correspond à 4 équivalents (A. Girard).

ARSÉNIATE DE COBALT BASIQUE.

$4CoO.AsO^5$.

L'arséniate de protoxyde de cobalt, que l'on obtient en précipitant par le carbonate de soude une solution d'arséniate de cobalt dans l'acide nitrique, fondu dans un four à porcelaine, donne une masse presque entièrement cristallisée, contenant de beaux prismes de couleur bleu foncé. Leur poussière est rouge rose et se dissout facilement dans les acides (Gentele).

Le produit commercial connu sous le nom de *chaux métallique* est obtenu en précipitant par le carbonate de potasse une dissolution de speiss de cobalt dans l'acide nitrique. On a eu soin de précipiter d'abord l'arséniate de fer contenu dans le speiss.

On prépare également de l'arséniate de cobalt exempt de fer, en fondant, à diverses reprises, le *cobaltglanz* avec la potasse, et en soumettant le produit au grillage jusqu'à ce qu'il soit transformé en une poudre rouge.

ARSÉNIATE BASIQUE HYDRATÉ.

$4CoO.HO.AsO^5$.

On précipite 1 gramme de nitrate de cobalt par 5 centimètres cubes d'une solution contenant 5 décigrammes d'arséniate de soude; on étend de 35 centi-

mètres cubes d'eau, et on chauffe le tout, pendant deux heures, à la température de 180 degrés.

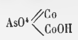
La présence d'un excès de nitrate est nécessaire pour déterminer la cristallisation, que l'on ne peut obtenir en employant le sulfate.

L'eau que renferme cette substance commence à se dégager à 200 degrés, et sa perte n'est complète qu'au rouge.

Les cristaux sont formés de prismes probablement orthorhombiques, possédant la propriété d'éteindre la lumière polarisée dans la direction de l'axe vertical. Ils possèdent également un dichroïsme remarquable : ils paraissent violet rouge, quand les arêtes verticales sont perpendiculaires à la section principale du polariseur, et violet bleu très intense dans la direction perpendiculaire à celle-ci.

Ils sont solubles dans les acides, attaquables par les alcalis, surtout à chaud, et passent du violet au bleu foncé quand on les chauffe.

Leur constitution en formule atomique peut se représenter ainsi :



(Coloriano).

Ce sel paraît être l'hydrate du sel de Gentele décrit ci-dessus.

ARSÉNIATE.

$5\,CoO.2\,AsO^5.3\,HO$.

Ce sel a été obtenu par A. Coloriano, en chauffant vers 235 degrés une solution de 1gr,5 de carbonate de cobalt dissous en présence d'environ 2gr,5 d'acide arsénique, dans 50 centimètres cubes d'eau. Après avoir été chauffée pendant cinq heures, la solution laisse déposer un sel bien cristallisé, hydraté, mais ne commençant à perdre de l'eau que vers 300 degrés et la perdant complètement au rouge.

Il se présente en aiguilles rose pâle, solubles dans les acides surtout à chaud, attaquables par les alcalis à l'ébullition, dans lesquels il se dissout en donnant une liqueur bleue, laissant déposer de l'hydrate de cobalt par dilution. Quand on le chauffe, sa couleur passe du rose au lilas, par suite de la déshydratation (Coloriano).

ARSÉNIATE DE COBALT ACIDE.

La solution de l'hydrate de protoxyde de cobalt ou de l'arséniate tribasique dans un excès d'acide arsénique, donne, quand on l'évapore dans le vide sur l'acide sulfurique, des aiguilles réunies en petites masses couleur fleur de pêcher, groupées en étoiles, semblables au *cobalt blüthe*, mais solubles dans

l'eau. Quand on suspend dans la solution un morceau de spath calcaire, on obtient de petites aiguilles cramoisies, en grande partie composées d'arséniate de chaux (Kersten).

ARSÉNIATE TRIBASIQUE.

$3CoO.AsO^5 + 8HO.$

C'est le minéral décrit précédemment sous le nom d'*érythrine* ou *cobalt blüthe* (voy. aux *Minerais*).

SULFO-ARSÉNITE DE COBALT.

Il est brun foncé au moment de la précipitation et devient noir par dessiccation.

A la distillation, il donne de l'*orpiment* (trisulfure d'arsenic), et un résidu métallique non fondu, vert, qui contient du soufre et de l'arsenic et qui est peut-être de la cobaltine (Berzelius).

SULFO-ARSÉNIATE DE COBALT.

$2CoS.AsS^3.$

Précipité brun foncé, noir quand il est sec, soluble dans un excès du composé sodé qui a servi à le précipiter. La solution est brun très foncé (Berzelius).

ARSÉNIO-SILICIURE DE COBALT.

$2CoS.AsS^5.$

Substance verdâtre, granuleuse et cassante, obtenue par la fusion des éléments sous une couche de cryolithe (Winkler).

ANTIMONITE DE PROTOXYDE DE COBALT.

$CO^4Si^9As^8.$

A l'état hydraté c'est une poudre violet pâle, volumineuse, non cristalline. Chauffée, elle perd de l'eau et devient brun noir ; portée à plus haute température, elle devient incandescente et paraît presque blanche. Elle est à peine soluble dans l'eau (Berzelius).

ANTIMONIATE DE PROTOXYDE DE COBALT.

$CoO.SbO^5$.

On l'obtient en traitant une solution bouillante d'un sel de cobalt par l'antimoniate de potasse. C'est une poudre rouge rose, cristalline, qui, sous l'influence de la chaleur, passe au bleu violet et devient verdâtre quand elle a complètement perdu l'eau qu'elle contenait. Elle devient incandescente au rouge, et prend une couleur blanc rosé (Berzelius).

On peut aussi l'obtenir en précipitant à l'ébullition le sulfate de cobalt par l'antimoniate de soude. Le précipité floconneux est constitué par un sel, à 7 équivalents d'eau ; après quelques jours, ce précipité devient cristallin et contient alors 12 équivalents d'eau. On ne pourrait passer du sel amorphe au sel cristallisé par voie de dissolution. Ce dernier sel perd son eau au rouge, il prend feu avec un bruyant éclat et se transforme en une matière noire un peu verte. Le sel amorphe se compose de la même manière, mais il donne une masse brun clair d'un aspect sale.

Des formules assez complexes avaient été attribuées à ce sel, par suite de l'emploi de l'ancien équivalent de l'antimoine (Heffter).

ALUMINATE DE PROTOXYDE DE COBALT.

Le bleu Thénard, obtenu en fondant au rouge de l'hydrate d'alumine avec du phosphate ou de l'arséniate de protoxyde de cobalt, est un aluminate de cobalt.

On prépare l'aluminate de cobalt en fondant de l'alumine ou des substances alumineuses avec du nitrate de cobalt.

On l'obtient aussi par voie aqueuse, en précipitant un sel de cobalt par de l'alun exempt de fer.

Le composé formé est bleu vif (Elliot).

CHROMATES DE COBALT.

Combinaison du protoxyde de cobalt avec l'oxyde de chrome, $CoOCr^2O^3$. — On considère comme telle la masse que l'on obtient en précipitant, par le carbonate de soude, un mélange à parties équivalentes de chlorure de cobalt et d'alun de chrome, et en chauffant au rouge le précipité vert bleuâtre. Ce produit n'est pas magnétique (Elliot).

CHROMATE DE PROTOXYDE DE COBALT.

$3\,CoO.CrO^3 + 4\,HO$.

Le chromate neutre de potasse donne, avec les sels de protoxyde de cobalt, un précipité rouge brun clair, qui constitue un sel basique dont la composition est exprimée par la formule précédente (Malaguti et Sarzeau).

CHROMATE $2\,CoO,CrO^3 + 2\,HO$.

On l'obtient comme le précédent en opérant à l'ébullition. Il est rouge brun, perd environ la moitié de son eau à 220 degrés et le reste à 300 degrés; mais il s'hydrate peu à peu quand il reste exposé à l'air humide (Freese).

STANNATE DE PROTOXYDE DE COBALT.

On traite par le stannate de potasse une dissolution d'un sel de cobalt. Le précipité bleuâtre qui se forme devient rouge dans le lavage, puis brun foncé par dessiccation. La poussière est couleur de chair, elle devient noire quand elle a été portée au rouge, et bleu clair quand elle a été chauffée au rouge blanc (Berzelius).

SILICATE DE COBALT.

Les sels de cobalt donneraient un beau précipité bleu, très pâle une fois sec, quand on les traite par une solution de verre fusible de Fuchs (Fuchs). D'après Walcker, le tétrasilicate de soude ne précipiterait pas les sels de cobalt.

Le *smalt*, qui sert à colorer le verre en bleu et que l'on obtient en fondant du minerai de cobalt grillé avec du sable quartzeux et de la potasse, est un silicate de cobalt. Ludwig, à la suite de nombreuses recherches analytiques et synthétiques, admet que la matière colorante du smalt a pour formule $KO,CoO,6\,SiO^2$.

Le cobalt, réduit avec l'aluminium, le quartz et la cryolithe, donne un régule bien fondu, dont la couleur est celle du speiss et qui contient, outre du silicium, 12 à 15 pour 100 d'aluminium (Winkler).

BORATE DE COBALT.

$3\,CoO.2\,BoO^3 + 4\,HO$.

Des solutions, à parties équivalentes, de sulfate de cobalt et de borax, donnent un précipité rouge blanc, qui n'est pas complètement insoluble dans l'eau. On le débarrasse de la soude par des lavages à l'eau froide légèrement sulfurique, et on sèche à 100 degrés; sa composition répond alors à la formule précédente (H. Rose).

CARBONATES DE COBALT.

CARBONATE DE PROTOXYDE DE COBALT NEUTRE ET ANHYDRE.

$CoO.CO^2$.

On l'obtient en chauffant pendant dix-huit heures, à 150 degrés, du chlorure de cobalt avec du carbonate de chaux, ou avec une solution de carbonate de soude saturée d'acide carbonique. Cette dernière réaction s'effectue à la température de 140 degrés en vases clos. C'est une poudre rouge clair, composée de rhomboèdres microscopiques, inattaquables à froid par l'acide chlorhydrique ou l'acide nitrique (Sénarmont).

CARBONATE HYDRATÉ.

$3(CoO.CO^2) + 2HO$.

A l'état naturel, c'est la *remingtonite* (Booth).

Le précipité, obtenu par l'action du carbonate de soude sur un sel de protoxyde de cobalt à l'abri de l'air, se dissout dans le bicarbonate d'ammoniaque, en donnant un liquide incolore. Ce liquide donne naissance à un sel double cristallisé en paillettes, qui se transforme en carbonate de cobalt neutre.

En présence du bicarbonate de soude, le carbonate de cobalt précipité donne à la longue ce même sel, mais il n'est pas cristallisé et retient toujours de la soude.

Le sel suivant se transforme à une température comprise entre 20-25 degrés en ce même sel, se présentant sous la forme d'une poudre dense rouge violacé (H. Sainte-Claire Deville).

CARBONATE $CoO.CO^2 + 6HO$.

Quand on traite une solution de nitrate de protoxyde de cobalt par une solution de bicarbonate de soude, saturée au préalable d'acide carbonique et maintenue dans un flacon bouché, on obtient d'abord, sans dégagement d'acide carbonique, un précipité amorphe. Pendant les froids de l'hiver, ce précipité se transforme en prismes microscopiques aigus, prenant naissance dans les bulles d'acide carbonique et se groupant en forme d'étoiles. Ce sel est stable à l'air, mais au-dessus de 20 degrés il se transforme en la variété précédente (H. Deville).

CARBONATES BASIQUES OU HYDROCARBONATES.

CARBONATE.

$5CoO.2CO^2.4HO.$

Préparation. — Ce sel a été préparé par plusieurs chimistes : H. Rose, Winkelblech, Setterberg, Beetz, qui ont plus ou moins varié les conditions de préparation et ont trouvé des résultats analytiques différents.

Rose a précipité une solution de sulfate de cobalt, par une quantité calculée de carbonate de soude, en opérant à l'ébullition en liqueur concentrée, à froid en liqueur étendue. Les produits qu'il a obtenus contenaient de 0,43 à 3,54 pour 100 d'acide sulfurique. Les résultats corrigés de ses analyses accusent un déficit de 1,50 à 2 pour 100 d'acide carbonique, sur la quantité théorique.

Winkelblech a employé le carbonate de potasse pour la précipitation.

Setterberg a précipité le chlorure de cobalt avec le bicarbonate de potasse à l'ébullition, ou à une température inférieure; il a eu à l'analyse un excès sur l'acide carbonique et une perte sur l'oxyde de cobalt.

Beetz a effectué à froid la précipitation du chlorure de cobalt par le carbonate de soude. Il a pris le soin de laver son précipité sous une atmosphère d'hydrogène et de le sécher dans le vide, ou de le dissoudre dans une dissolution d'acide carbonique et de le faire reparaître par l'ébullition.

Il a également précipité le chlorure par le carbonate d'ammoniaque, dissous dans un excès de ce réactif et précipité de nouveau à l'ébullition.

Ces différentes préparations lui ont donné à l'analyse des résultats corrects et correspondant bien à la formule $5\,CoO,\,2\,CO^2,\,4\,HO$.

Propriétés. — Ce sel se présente sous la forme d'un précipité de couleur rouge fleur de pêcher, soluble dans l'acide carbonique aqueux, dans l'ammoniaque, la potasse et la soude.

Il faut éviter d'employer, pour l'obtenir, un excès de carbonate alcalin, sans quoi on obtient un précipité bleu, qui se dissout dans le réactif et se précipite de nouveau à l'ébullition avec la couleur rouge.

Il serait constitué par une combinaison du carbonate neutre avec l'hydrate de protoxyde de cobalt :

$$5\,CoO.2\,CO^2.4\,HO = 2\,(CoO.CO^2) + 3\,(CoO.HO) + HO.$$

CARBONATE $4\,CoO.2\,Co^2 + 5\,HO.$

Il s'obtient quand on emploie le bicarbonate de soude pour précipiter le sel de cobalt. Il est difficile de l'obtenir et il se transforme dans le sel précédent par un contact prolongé avec l'eau, ou par l'action de la chaleur.

CARBONATE $4\,CoO.Co^2 + 4\,HO$.

On précipite le sel de cobalt par un excès de carbonate de soude dans une atmosphère d'hydrogène et l'on porte à l'ébullition pendant une demi-heure. Le précipité est bleu-indigo ; il devient brun par ébullition avec l'eau en présence de l'air ; il contient de la soude et dégage du chlore, quand on le traite par l'acide chlorhydrique. Ce caractère dénoterait la présence d'un oxyde supérieur. Il est soluble dans les alcalis et se modifie à l'ébullition (Beetz).

CARBONATE $3\,CoO.Co^2 + 3\,HO$.

H. Rose, en précipitant à l'ébullition une solution de sulfate de cobalt étendue au centième par une quantité calculée de carbonate de soude, a obtenu une poudre violette ayant sensiblement cette composition, après avoir été lavée à l'eau chaude et séchée à 100 degrés ; mais elle contenait encore 2,80 pour 100 d'acide sulfurique.

CARBONATE $3\,CoO,2\,Co^2 + 4\,HO$.

Braun a décrit un produit commercial de cette composition, préparé par une méthode inconnue. Il perd toute son eau à 100 degrés (18,50 pour 100) et se transforme à 200 degrés en hydrate de protoxyde.

CARBONATE ACIDE.

Beetz considère comme carbonate acide le sel $5\,CoO.2\,Co^2 + 4\,HO$, quand il est passé en dissolution dans l'acide carbonique aqueux.

COMPOSÉS QUATERNAIRES ET SELS DOUBLES

SELS DOUBLES DE COBALT ET D'AMMONIAQUE.

SULFITE DE COBALT ET D'AMMONIAQUE.

$[(AzH^3HO)2(CoO.CO^2O^3)]5SO^2 + 14HO.$

On dissout un mélange à parties égales d'un sel de protoxyde de cobalt et de sel ammoniac dans aussi peu d'eau que possible, puis on ajoute un excès d'ammoniaque, le liquide devient brun et s'oxyde en partie. On fait passer un courant d'acide sulfureux jusqu'à ce que la liqueur répande l'odeur de cet acide après agitation. L'acide sulfureux précipite le sulfite de cobalt et d'ammoniaque, que l'on purifie par des lavages à l'eau (Berglund).

SULFATE DOUBLE DE PROTOXYDE DE COBALT ET D'AMMONIAQUE.

$AzH^3HO.CoO.2SO^3 + 6HO.$

Ce sel se présente en cristaux rouges, monocliniques, isomorphes avec les sulfates doubles d'ammoniaque et de magnésie, d'ammoniaque et de zinc, de potasse et de zinc, d'ammoniaque et de nickel.

Les cristaux ont la forme de prismes aplatis, dans lesquels les faces m et h' sont très allongées ; ces prismes possèdent également les faces p, e^1, $b^{1/2}$, $d^{1/2}$ et $a^{1/2}$. Angles : $m\,m = {}^*109°\,28'$; $h^1\,m = 144°\,40'$; $p\,h$ (angle de la base) $= {}^*106°\,56'$; $p\,a^{1/2} = {}^*64°\,48'$; $p\,d^{1/2} = 146°\,10'$; $p : m = 103°\,45'$; $p\,b^{1/2} = 44°\,57'$; $d^{1/2}\,d^{1/2} = 141°\,20'$; $b^{1/2}\,b^{1/2} = 139°\,20'$; $h^1\,e^1 = 105°\,14'$; $d^{1/2}\,e^1 = 153°\,9'$; $b^{1/2}\,e^1 = 135°\,2'$; $e'\,e'$ (en avant) $= 129°\,0'$; $b^{1/2}\,a^{1/2} = 197°\,14'$. La différence entre les angles calculés et les angles observés ne dépasse pas 30' minutes (Marignac).

Densité : 1,873 (Schiff). Les cristaux sont faiblement dichroïques (Sénarmont).

Solubilité. — 100 parties d'eau dissolvent :

à la température de	0°	10°	18°	23°	35°	40°	45°	50°	60°	75°
	8,9	11,6	15,2	17,1	19,6	22,3	25	28,7	34,5	43,3

parties de sel anhydre (Tobler).

100 parties de la solution contiennent :

à la température de	20°	40°	60°	80°
	14,9	20,8	25,6	33

parties de sel anhydre (Hauer).

SÉLÉNIATE D'AMMONIAQUE ET DE PROTOXYDDE DE COBALT.

$(AzH^3.HO)CoO.2SeO^3 + 6HO.$

Cristaux rouge-rubis, à éclat adamantin, transparents, durs et cassants sans clivage net, que l'on obtient en mélangeant du séléniate de protoxyde de cobalt avec du séléniate d'ammoniaque. A 100 degrés, ils perdent 7,5 pour 100 d'eau, ce qui correspond à 2 équivalents (7, 53 pour 100). Ils sont solubles dans l'eau et ne s'altèrent pas à l'air. Leur densité = 2,212.

Ils sont monocliniques et parfaitement isomorphes du sulfate correspondant. La face m est la plus développée, la face g^1 apparaît comme l'extrémité de la face m émoussée. Le prisme est terminé à sa partie supérieure tantôt par la base p, tantôt par la face e. On observe encore les faces $b^{1/2}$ et $a^{1/2}$ qui n'existent pas toujours.

Angles : $mm = {}^*109°9'$; $mg^1 = 125°25'$; $g^1e^1 = 115°47'$; $pe^1 = 154°13'$; e^1e^1 (en avant) $= {}^*128°15'$; $mp = {}^*103°17'$; $pb^{1/2} = 134°54'$; $mb^{1/2} = 92°11'$; $ma^{1/2} = 107°18'$; $pa^{1/2} = 115°2'$. La différence entre le calcul et l'observation ne s'élève pas à plus de 18 minutes. La base est striée parallèlement à la diagonale inclinée. Les grands cristaux paraissent formés par la réunion d'innombrables petits cristaux, aussi leurs facettes ne donnent pas de bonnes images (Topsöe).

IODATE DE PROTOXYDE DE COBALT ET D'AMMONIAQUE.

Une dissolution d'iodate de protoxyde de cobalt dans l'ammoniaque donne un précipité rouge pâle quand on l'étend d'alcool. Soumis à l'action de la chaleur, ce précipité devient brun, puis noir et dégage de l'iode, de l'oxygène, de l'ammoniaque et de l'eau. L'eau détruit également ce composé (Rammelsberg).

Il pourrait être rangé parmi les composés ammoniacobaltiques.

PHOSPHATE DOUBLE D'AMMONIAQUE ET DE PROTOXYDE DE COBALT.

$AzH^3.HO.2CoO.PO^5 + 2HO.$

Quand on fait digérer un sel de protoxyde de cobalt à la température de 80 degrés avec un excès de phosphate d'ammoniaque, on obtient des cristaux très brillants qui ne se décomposent pas dans l'eau bouillante (Debray).

Sel $AzH^3HO, 2CoO, PO^5 + 4HHO.$

Un excès de phosphate d'ammoniaque précipite à la température ordinaire les sels de cobalt. Le précipité est bleu violet et gélatineux ; il se transforme à

la longue, lorsqu'on l'agite, en une masse rosée, épaisse, cristalline, que l'eau décompose partiellement à l'ébullition en phosphate de sesquioxyde de cobalt et en phosphate d'ammoniaque (Debray). D'après Chancel, la décomposition serait complète.

$$\textit{Sel}\ 2\,CoO,AzH^3,HO,PO^5 + AzH^3HO,2\,HOPO^5 + 8\,HO.$$

En abandonnant pendant sept ou huit jours, le sel précédent avec une solution acide et concentrée de phosphate d'ammoniaque, il se transforme en cristaux insolubles, rouge rosé, assez gros, qui présentent la composition précédente (Debray).

NITRATE DOUBLE DE COBALT ET D'AMMONIAQUE.

Thénard a désigné ainsi des cristaux qui se déposent dans l'évaporation d'une solution ammoniacale de nitrate de cobalt.

Ces cristaux sont formés en trémies, comme les cristaux de sel marin, rose rouge, inaltérables, d'une saveur urineuse; ils fusent comme le nitrate d'ammoniaque quand on les projette dans un creuset incandescent.

Il est possible que ce sel soit une cobaltamine au lieu d'être un sel double (Thénard).

COMBINAISON DU PYROPHOSPHATE D'AMMONIAQUE AVEC LE PROTOXYDE DE COBALT.

Gladstone et Holmes, en faisant digérer du pyrophosphate d'ammoniaque avec une solution faiblement ammoniacale de nitrate de protoxyde de cobalt, ont obtenu un composé d'un beau violet qui se décompose sous l'influence de l'acide sulfurique étendu.

Ils lui assignent la formule :

$$Co^2H.O^6P^2Az^3H^3O^3.$$

La dissolution de *métaphosphate de protoxyde de cobalt* dans l'*ammoniaque* ne laisse pas de dépôt solide quand on l'abandonne à l'air ; par l'évaporation, elle prend une consistance sirupeuse (Persoz).

CARBONATES DOUBLES DE PROTOXYDE DE COBALT ET D'AMMONIAQUE.

Carbonate neutre, $AzH^3HO, CoO,2\,CO^2 + 4\,HO$.

Une dissolution de nitrate de protoxyde de cobalt traité par le carbonate d'ammoniaque, donne un précipité qui, en restant en contact avec le réactif, se transforme en petits prismes radiés, d'un beau rouge vineux. A basse tempéra-

ture, ils résistent à l'action de l'air. Ce sel et le suivant ne peuvent se former, ni se conserver pendant les chaleurs de l'été (H. Deville).

Le carbonate de protoxyde de cobalt se dissout soit dans le carbonate d'ammoniaque, soit dans l'ammoniaque, en donnant un liquide rouge cramoisi, qui ne se trouble pas par addition d'eau, pourvu que l'ammoniaque soit en léger excès (Proust). Abandonnée à l'air, la dissolution laisse déposer de petits cristaux de carbonate de protoxyde.

Carbonate acide, $AzH^3HO,2CoO,HO,CO^2+8HO$.

On l'obtient en faisant digérer à une température comprise entre 15 et 18 degrés du nitrate de protoxyde de cobalt avec du bicarbonate d'ammoniaque. Les cristaux sont rouge rosé, très brillants, ils possèdent un reflet métallique, et se décomposent à l'air en perdant de l'ammoniaque et en donnant un poudre brune (H. Deville).

Carbonate acide à 11 équivalents d'eau.

$AzH^3HO.2CoO.HO,4CO^2+11HO.$

C'est l'hydrate qu'on obtient en opérant comme pour le précédent, mais à la température de zéro.

Il se présente en paillettes rose pâle à éclat d'acier, qui perdent de l'ammoniaque et s'oxydent encore plus rapidement que les autres cristaux (H. Deville).

CHROMATE DE PROTOXYDE DE COBALT ET D'AMMONIAQUE.

Le chromate $3CoOCrO^3,+4HO$, traité par l'ammoniaque, donne un mélange d'aiguilles jaune orangé et d'une substance amorphe qui n'ont pas été séparées. On obtient un produit complexe quand on fait passer un courant d'ammoniaque dans une solution d'acide chromique saturée par le protoxyde de cobalt (Malaguti et Sarzeau).

COMBINAISON DU CHROMATE DE PROTOXYDE DE COBALT ET D'AMMONIAQUE AVEC LE SEL AMMONIAC.

$2AzH^3.Co^2O^3.3CrO^3.2AzH^4Cl.$

On précipite le chlorure de cobalt par le bichromate de potasse en présence du sel ammoniac, et on fait passer un courant de gaz ammoniac. Le précipité se dissout presque entièrement et la solution devient rouge foncé; elle laisse déposer au bout de quelques semaines des cristaux disposés en barbes de plumes, rouge grenat foncé et durs, difficilement solubles dans l'eau froide,

facilement solubles dans l'eau chaude. Il se transforme assez rapidement en chromate de protoxyde et en ammoniaque. Ils laissent dégager par sublimation du sel ammoniac, de la vapeur d'eau et un peu d'ammoniaque, et donne un résidu vert bleu (Braun).

SELS DOUBLES AVEC LA POTASSE.

SULFITE DOUBLE DE PROTOXYDE DE COBALT ET DE POTASSE.

$$KO.CoO.2SO^2 + Aq?$$

On le prépare soit en mélangeant une solution de sulfite ou de chlorure de protoxyde de cobalt avec une solution neutre de sulfite de potasse et en chauffant; soit en faisant bouillir de l'hydrate d'oxyde de cobalt avec une solution suffisamment acide de sulfite de potasse.

Il se présente sous la forme d'un précipité rouge pâle, formé de petits cristaux, qui noircissent très facilement à l'air, probablement en s'oxydant, et qui ne peuvent être conservés que sous une couche d'eau; à la longue, ils colorent en rouge la couche d'eau, tout en devenant plus pâles. Ils sont insolubles dans l'eau, facilement solubles dans l'acide chlorhydrique; la potasse concentrée les décompose à l'ébullition en donnant de l'hydrate de protoxyde de cobalt (W. Schultze).

SULFITE DE SESQUIOXYDE DE COBALT ET DE POTASSE.

$$KO.CO^2O^3.2SO^2.$$

Sous l'influence de la chaleur, une dissolution de sulfite neutre de potasse dissout l'hydrate de sesquioxyde de cobalt pour donner une combinaison jaunâtre, insoluble dans l'eau, qui ne se décompose pas à la température ordinaire, au contact de la soude, mais qui donne à l'ébullition un dépôt de sesquioxyde noir. Pendant la formation du sel, le liquide reste toujours très fortement alcalin (Geuther).

C'est une poudre amorphe, jaune clair, peu soluble dans l'eau, facilement soluble dans l'acide sulfureux et dans l'acide chlorhydrique, donnant une dissolution bleue et un dépôt d'oxyde noir de cobalt, quand on la traite à chaud par une lessive de potasse concentrée. Ce sel noircit très rapidement à l'air, et ne peut être desséché sans être décomposé. Il ne se garde que dans un vase fermé sous une couche d'eau (Schultze).

SULFATE DOUBLE DE COBALT ET DE POTASSE.

$KO.CoO.2SO^3 + 6HO.$

Cristaux rouges qui ont la forme des cristaux de sulfate de magnésie et d'ammoniaque (Mitscherlich). Leur densité = 2,144. Ils sont un peu moins solubles dans l'eau que le sulfate de cobalt (Proust). 100 parties d'eau dissolvent :

Température...	0°	12	15°	20°	25°	30°	35°	40°	49°	
Sel anhydre.	19,1	30	32,5	39,4	44,3	51,0	55,4	64,6	81,3	parties

(Tobler).

100 parties de la solution saturée contiennent :

Température....	20°	40°	59°	80°	
Sel anhydre.	14	19,5	24,4	81,8	parties

(Hauer).

Forme cristalline. — Prismes monocliniques aplatis, tendant à prendre une apparence tabulaire par suite du développement de la base p, face dominante.

Dans la zone de l'axe principal, on observe les faces h^1, m, h^3, g^1 ; dans la zone de la diagonale inclinée g^1, e^1, p ; dans celle de la diagonale droite p, $o^{1/2}$ la face $b^{1/2}$ est faiblement représentée. Angles : $mm = {}^*109°\ 21'$; $mg^1 = 125°\ 5'$; $mh^1 = 144°\ 42'$; $mp = {}^*101°\ 58'$; $mh^3 = 160°\ 20'$; $b^{1/2}p = 146°\ 30'$.

Le faible éclat des faces laisse de l'incertitude sur les mesures et sur les propriétés optiques (Murmann et Rotter, Sénarmont).

D'après Sadtler, on obtient un composé à point de fusion déterminé, ayant pour formule :

$$3(COSO^3)2(CoOSO^3),$$

en mélangeant dans la proportion de 3 à 2 le sulfate de potasse et le sulfate de cobalt. Gibbs et Genth préparent ce même composé en chauffant du nitrate de potasse et de cobalt avec de l'acide sulfurique jusqu'à ce que l'excès d'acide soit évaporé.

SÉLÉNIATE DOUBLE DE PROTOXYDE DE COBALT ET DE POTASSE.

$KO.CoK.2SeO^3 + 6HO.$

Il se présente en beaux cristaux rouge grenat, stables à l'air, clinorhombiques et isomorphes du sulfate correspondant (Hauer). Faces observées : m, p, e^1, g^1, $a^{1/2}$. Les cristaux sont un peu aplatis suivant l'axe principal, et les faces m et e^1 sont dominantes ; mais, dans les grands cristaux, la base p est très développée, par suite du rétrécissement des faces e. Les faces sont très brillantes, mais par

places, dans les grands cristaux où les faces m et p sont gauches, elles manquent d'éclat. Angles : $mm = {}^*108^\circ 50'$; $mg^1 = 128^\circ 35'$; $mp = {}^*101^\circ 29'$; $g^1e^1 = 116^\circ 71'$; $e^1p = 153^\circ 53'$; $me^1 = 115^\circ 46'$; $ma^1 = 128^\circ 2'$; $pa^1 = 63^\circ 26'$. Les angles observés diffèrent des angles calculés de 1/2 degré. Les cristaux sont durs et cassants, mais ils ne possèdent pas de clivage bien déterminé ; leur densité = 2,514 (Topsöe).

NITRITE DE PROTOXYDE DE COBALT ET DE POTASSE.

$$3(KOAzO^3)3(CoOAzO^3) + HO.$$

Le mélange d'une solution neutre de chlorure de cobalt avec un excès de nitrite de potasse donne, après quelque temps, une poudre jaune cristallisée, ou, quand on opère en présence de beaucoup d'eau, des cubes microscopiques bien formés et groupés en forme d'étoiles. A la surface, il se forme une croûte cristalline bleuâtre et de grands cristaux isolés, mais développés d'une manière irrégulière, qui ne se forment pas, comme Stromeyer l'avait cru, en empruntant de l'oxygène à l'air, car on les obtient également dans une atmosphère d'acide carbonique et avec des solutions bouillies sur le mercure. L'ébullition du mélange des solutions neutres donnerait un abondant dégagement de bioxyde d'azote, d'après Braun, mais ce fait n'a pas été signalé par Sadtler ; d'après lui, le liquide garde sa couleur foncée, et laisse déposer un sel jaune après quelques jours. Ce sel est insoluble dans l'eau froide, mais soluble dans l'eau bouillante, et la solution contient du protoxyde de cobalt d'après Erdmann, du sesquioxyde d'après Braun, puisque par ébullition avec une lessive de soude elle donne de l'hydrate de peroxyde. Elle se dissout dans l'acétate de potasse avec une coloration plus ou moins violette suivant son degré de dilution. Cette substance se décompose sous l'influence de la chaleur en produisant un bouillonnement sensible.

Les produits préparés d'une manière identique donnent, à l'analyse, des chiffres constants ; ceux de préparations différentes donnent des résultats différents.

Braun, qui suppose que le cobalt est à l'état de peroxyde dans ces combinaisons, explique ce fait par la formation de polymères de composition très complexe. D'après Erdmann, le cobalt n'existerait ni à l'état de protoxyde ni à l'état de peroxyde, au sens proprement dit du mot.

Sadtler a décrit deux autres azotites doubles.

NITRITE POTASSIO-DICOBALTEUX.

$$(KOAzO^3)2(CoO.AzO^3) + HO.$$

Il prend naissance par l'action d'une solution assez étendue de nitrite de potasse sur une dissolution chaude de chlorure de cobalt. Le précipité, d'abord noir, puis vert, est formé de petits cubes vert foncé. Les eaux mères laissent

déposer un sel jaune, amorphe, vraisemblablement identique avec le sel suivant (Sadtler).

NITRITE POTASSIO-MONOCOBALTEUX.

$$(KOAzO^3).(CoO.AzO^3) + HO.$$

Il s'obtient à l'état de précipité jaune floconneux par le mélange de deux solutions chaudes concentrées de chlorure de cobalt et de nitrite de potasse. Il est sans doute identique avec le composé dont il est question plus haut et que le même auteur a préparé sur le mercure.

NITRITE DE POTASSE ET DE PEROXYOE DE COBALT.

Fischer a observé que, quand on ajoute du nitrite de potasse à la solution d'un sel de cobalt, il se forme un précipité jaune, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'ammoniaque à la température ordinaire, se décomposant par la chaleur en laissant du nitrite de potasse et du peroxyde de cobalt.

1° Saint-Evre a fait le premier une étude approfondie de ce produit. Quand on ajoute peu à peu une dissolution de nitrite de potasse à une dissolution acide de nitrate de cobalt, le précipité prend naissance avec formation de bioxyde d'azote et de nitrate de potasse. On peut opérer différemment, précipiter d'abord le nitrate de cobalt par un simple excès de potasse, et faire passer dans la liqueur un courant de bioxyde d'azote. On l'obtient aussi en traitant par une solution de nitrite de potasse le précipité bleu, produit au moyen de la potasse dans une solution de nitrate de cobalt, et additionnant de quelques gouttes d'acide nitrique.

2° Le procédé de Stromeyer, que l'on suit ordinairement dans les opérations analytiques, est différent.

A la dissolution suffisamment concentrée d'un sel de cobalt, on ajoute un excès de potasse, puis de l'acide acétique de manière à dissoudre le précipité formé. On verse ensuite une solution concentrée de nitrite de potasse faiblement acidulée par l'acide acétique, et on abandonne pendant vingt-quatre heures à une température tiède. Le précipité est ensuite lavé, soit avec de l'alcool à 80 pour 100, soit avec une solution de 1 partie d'acétate de potasse dans 9 parties d'eau additionnée d'un peu d'azotite de potasse.

Quand on ajoute à la solution cobaltique une quantité peu considérable d'acide acétique, la liqueur, d'abord très acide, laisse déposer un sel neutre et bientôt faiblement alcalin. Elle prend alors une teinte jaunâtre et donne naissance aux combinaisons plus complexes qui seront décrites plus loin. Pour éviter leur formation, il faut employer l'acide acétique en assez grand excès pour que le gaz nitreux se dégage, ou ajouter de l'acide acétique à la solution neutre filtrée. Des solutions d'azotite de potasse et de chlorure de cobalt, préalablement bouillies, traitées par l'acide acétique en présence du mercure, donnent un dégagement d'azote et un dépôt de sel jaune. Erdmann a pensé que l'oxygène

de l'acide azoteux était employé soit à transformer celui-ci en acide nitrique, soit à peroxyder le protoxyde de cobalt. Cette dernière hypothèse paraît la plus vraisemblable, car, quand on reçoit la liqueur filtrée dans l'acide acétique très concentré, on trouve que la proportion d'acide nitrique n'a pas augmenté (Sadtler).

L'azotite de cobalt et de potasse est une poudre jaune, formée de prismes microscopiques à quatre pans, portant des facettes pyramidales; ces prismes se présentent aussi groupés en feuilles de fougère ou en étoiles à quatre et à six branches. Quand ils ont été desséchés entre 40 et 50 degrés, ils ne perdent pas de leur poids à 100 degrés; mais à 200 degrés, ils perdent 23 pour 100, et quand, après cette opération, on les lave à l'eau chaude, il reste l'oxyde $4Co^2O^3,HO$ (Braun). Chauffés au tube fermé, ils deviennent jaune orangé, fondent, dégagent de l'eau, de l'acide nitreux et de l'acide nitrique, et laissent comme résidu du peroxyde de cobalt et du nitrite de potasse. Dans une atmosphère d'acide carbonique, on obtient aussi de l'azote et du protoxyde d'azote. Dans un courant d'hydrogène, ils donnent d'abord des vapeurs très acides, puis une quantité d'ammoniaque considérable. Le résidu traité par l'eau donne du cobalt métallique et la solution contiendrait un cobaltate alcalin.

Ils sont peu solubles dans l'eau froide, solubles en proportion excessivement faible dans le sulfure de carbone, insolubles dans l'alcool et l'éther, dans les dissolutions quelque peu concentrées de sulfate de potasse, de chlorure de potassium, de nitrate et d'acétate de potasse; mais dans les solutions de sel ammoniac et de chlorure de sodium, ils sont plus solubles que dans l'eau (Stromeyer).

Dans l'eau chaude privée d'air, ils se décomposent avec un dégagement d'azote. La présence de l'air détermine la formation de vapeurs nitreuses; la liqueur rougit et renferme alors du nitrate de protoxyde de cobalt ordinaire et du nitrite de potasse.

La potasse, même concentrée, exerce une action à peine sensible sur cette substance. La soude, l'eau de chaux et de baryte, à une température suffisante, la décompose facilement, en donnant à l'abri de l'air de l'hydrate d'oxyde de cobalt brun Co^2O^3,HO. Cet hydrate se dissout dans l'acide acétique avec une coloration brune et dans l'acide oxalique avec une coloration verte. L'acide nitreux donnant avec les alcalis un nitrate et un nitrite, qui en se dissolvant ne peuvent porter l'oxyde de cobalt à un degré supérieur d'oxydation, il faut supposer que le sesquioxyde de cobalt existe tout formé dans le nitrite de potasse et de cobalt.

Le sulfure d'ammonium précipite instantanément du sulfure de cobalt noir; le sulfure de carbone attaque cette substance à la longue. Le chlore ne l'attaque pas à froid; il en est de même de l'acide nitrique et de l'acide chlorydrique, mais à l'ébullition ces acides font naître des vapeurs rutilantes. Le pyrophosphate de soude ne le décompose qu'à l'ébullition, avec formation d'un précipité bleu sale, et la liqueur filtrée contient de l'acide nitreux. Quand on emploie le pyrophosphate de soude en solution concentrée, on obtient un liquide brun-olive qui, par l'ébullition prolongée, devient très clair. Par refroidissement, il donne avec le cyanure de potassium et l'acide acétique du nitro-

cobalticyanure de potassium. Avec le carbonate d'argent et une petite quantite d'eau, à l'ébullition, il se sépare de l'hydrate de sesquioxyde de cobalt, et il se forme un liquide qui laisse déposer des aiguilles incolores qui paraissent être constituées par du nitrate d'argent.

Formule du sel. — La formule d'un azotite double de potasse et de protoxyde de cobalt

$$KO.CoO.2AzO^2 + HO,$$

donnée par Saint-Evre, a été rejetée, parce que ce sel ne donne presque pas d'acide nitreux, quand on le décompose par la soude et qu'elle ne concorde pas avec les nouvelles analyses. Stromeyer, en se basant sur le rapport de l'oxygène combiné au cobalt et de l'oxygène combiné à l'azote, rapport égal à 28,44 ou après rectification, égal à 31,73, a donné la formule $3KO, Co^2O^3, 5Azo^3 + 2 H^2O$, s'appliquant au sel desséché à 100 degrés. Il explique la formation de peroxyde de cobalt en faisant remarquer que, par le mélange de deux liqueurs neutres, le sel jaune ne prend naissance que peu à peu, à partir de la surface en contact avec l'air. Il ne semble pas certain à Erdmann que le cobalt existe dans ce sel à l'état de protoxyde, les résultats de l'analyse de deux échantillons préparés par des procédés différents, le conduisent aux deux formules :

$$3KO.2CoO.6AzO^3 + 3HO \quad \text{ou} \quad 3KO.Co^4O^3.6AzO^3 + 3HO,$$

entre lesquelles il reste indécis. D'après Stadtler, les équivalents d'eau de cristallisation seraient variables et dépendraient du procédé de préparation. Le sel lui-même ne pourrait pas être lavé complètement à l'alcool et purifié par cristallisation, mais la formule $3 KO, 3 AzO^3CoO^3 3 (AzO^3)$ serait la véritable, parce qu'elle est conforme aux formules des sels de soude, d'ammoniaque correspondants ainsi qu'à celles des oxydes lutéo et purpuréocobaltiques. Blomstrand, dans son *Traité de chimie*, explique la discordance des résultats analytiques en faisant remarquer que le sel de Stromeyer a pris naissance dans une solution très acide, tandis que celui d'Erdmann s'est formé dans une dissolution faiblement acide et contient 6 AzO^3, et 3 HO.

CARBONATE DE PROTOXYDE DE COBALT ET DE POTASSE.

Le protoxyde de cobalt chauffé dans un creuset de platine se dissout en assez grande quantité dans le carbonate de potasse et donne par refroidissement une masse noire (Berzelius).

L'hydrate de protoxyde et le carbonate, mais non le protoxyde qui a été porté au rouge, se dissolvent dans une dissolution concentrée de carbonate de potasse à laquelle ils donnent une couleur rouge, et précipitent par la chaleur et par évaporation (Proust, Gmelin).

Les sels de protoxyde de cobalt donnent, sous l'influence du bicarbonate de

potasse un précipité rouge rose, très peu soluble, contenant de la potasse, et se transformant sous l'influence de l'eau à l'ébullition en carbonate $5CoO,2CO^2,4HO$ (Winkelblech).

CARBONATE $KO,CoO,2CO^2 + 4HO$.

Il se prépare en faisant arriver lentement, en filet mince, une solution concentrée de nitrate de protoxyde de cobalt dans une solution de sesquicarbonate de potasse. On agite continuellement et on arrête l'opération quand le précipité formé est égal au sixième du liquide; il se forme ainsi des cristaux ayant l'apparence de prismes quadratiques et isomorphes avec le sel de nickel correspondant (Deville).

CARBONATE $KO,2CoO,4CO^2 + 9HO$.

On l'obtient en faisant arriver, de la même manière que pour le précédent, une solution de sel de protoxyde de cobalt dans un excès de bicarbonate de potasse. Le précipité rouge qui se forme se change en quelques jours en une masse de petits cristaux rouge rose, décomposables par l'eau. On dessèche ces cristaux entre des doubles de papier à filtrer ou sur des plaques de porcelaine dégourdie. Ils s'effleurissent au bout de peu de temps (Deville).

SELS DOUBLES AVEC LA SOUDE.

OXYDES DE COBALT ET DE SOUDE.

Le protoxyde, soumis à l'action d'une lessive de soude, donne les mêmes résultats qu'avec une lessive de potasse.

Quand on fait bouillir du cobalt pulvérulent avec une solution concentrée de soude, il se sépare peu à peu de l'hydrate de sesquioxyde. La solution bleue, traitée par le cyanure ou par le cobaltocyanure de potassium, devient brun foncé et renferme du sesquicyanure de cobalt. Quand on la porte à l'ébullition en présence d'un excès de cyanure de potassium pur, elle s'éclaircit par suite de la formation du cobaltocyanure de potassium (Braun).

SULFITE DE PROTOXYDE DE COBALT ET DE SOUDE.

Il s'obtient comme le sel de potasse. Il est rouge foncé et ne paraît pas cristallisé. Par un séjour de plusieurs mois, sous une couche d'eau à l'abri de l'air, il se transforme en un sel brun cristallisé. On peut le sécher, et les chiffres que son analyse a fournis semblent indiquer que le produit n'est pas pur (Schültze).

SULFITE DE SESQUIOXYDE DE COBALT ET DE SOUDE.

$NaO.CO^2O^3.3\,SO^2$.

Il s'obtient de la même façon que le sel correspondant de potasse, mais il est plus stable. Il perd de l'eau à 100 degrés, devient presque noir, sans se décomposer davantage (Schültze).

NITRITE DE SESQUIOXYDE DE COBALT ET DE SOUDE.

D'après Stromeyer, la solution d'un sel de protoxyde de cobalt, traitée par le nitrite de soude, puis par l'acétate de potasse, ne donne pas de nitrite de sesquioxyde de cobalt et de potasse.

Une solution neutre de cobalt, contenant une grande quantité de gaz nitreux, additionnée de soude jusqu'à réaction alcaline et concentrée, devient jaune ou jaune orangé. On arrive au même résultat en ajoutant une solution concentrée de nitrite de soude à une dissolution de cobalt acidulée. Quand on fait bouillir cette dissolution avec la potasse, on obtient un précipité jaune floconneux, avec la soude un précipité brun de sesquioxyde de cobalt (Braun).

NITRITES DE SOUDE ET DE PEROXYDE DE COBALT.

Sadtler a obtenu des azotites doubles de cobalt et de soude, mais dans ceux-ci le cobalt est à l'état de peroxyde. Ce sont les composés suivants :

NITRITE DISODOCOBALTIQUE.

$2(NaOAzO^3).Co^2O^3 3\,AzO^3 + HO$.

En traitant par une solution très concentrée d'azotite de soude en excès une solution de chlorure de cobalt bouillante et acidulée par l'acide acétique, on obtient, en même temps qu'un dégagement d'azote, un sel jaune brun.

NITRITE TRISODOCOBALTIQUE.

$3\,(NaOAzO^3)Co^2O^3 3\,AzO^3 + HO$.

Ce sel se dépose dans la même opération après le précédent auquel il est ordinairement mélangé, quand le dégagement d'azote a cessé. Il est jaune clair; difficile à purifier, on y parvient cependant en le lavant à l'acétate de soude et à l'alcool.

PHOSPHATE DE PROTOXYDE DE COBALT ET DE SOUDE.

$3CoO.PhO^5, 2NaO.HOPhO^5$.

On laisse digérer pendant quinze à vingt jours à la température de 80 degrés, le précipité amorphe qu'on obtient par l'action d'un excès de phosphate de soude acide sur un sel de protoxyde de cobalt. Il se dissout en donnant une liqueur bleue, qui laisse déposer de beaux cristaux aplatis (Debray).

MONOMÉTAPHOSPHATE DE PROTOXYDE DE COBALT ET DE SOUDE.

$NaO.PhO^5.6(CoOPhO^5)$.

Ce sel a été préparé en faisant réagir de l'acide phosphorique, contenant encore de la magnésie et de la soude, sur le sulfate de cobalt. La liqueur sirupeuse obtenue par l'évaporation, chauffée à 316 degrés, fournit un beau sel rouge, insoluble dans l'eau et dans les acides étendus, mais soluble dans l'acide sulfurique concentré (Maddrell).

CARBONATES DOUBLES DE COBALT ET DE SOUDE.

Le carbonate de soude fondu dans un creuset de platine absorbe beaucoup moins de protoxyde de cobalt que le carbonate de potasse. La masse en fusion paraît rougeâtre par transparence, elle devient grise par le refroidissement (Berzelius).

Une solution concentrée de carbonate de soude détermine un précipité rouge dans la solution d'un sel de protoxyde de cobalt; ce précipité se dissout dans le réactif en communiquant à la liqueur sa coloration.

On connaît deux variétés de carbonate de cobalt et de soude; elles prennent naissance à la fois dans l'action du sesquicarbonate sur le nitrate de protoxyde de cobalt. Ils se forment plus lentement que les sels de potasse correspondants. Il est facile de les séparer mécaniquement.

CARBONATE $NaO,CoO,2CO^2 + 4HO$.

Ce sont des prismes très brillants d'un beau rouge carmin tirant sur le violet. Ils sont monocliniques et portent les faces m, h^1 e^1. Angles observés : $e^1 e^1 = 85°45'$; $m\ e' = 137°\ 45'$; $m\ m = 90$ degrés.

Ils se décomposent sous l'influence de l'eau, perdent par la chaleur les éléments de l'eau et de l'acide carbonique et se boursouflent sans fondre (Deville).

CARBONATE $NaO,CoO,2\,Co^2 + 10\,HO$.

Ce sont des rhomboèdres ayant l'apparence de cubes ; ils sont d'un rouge plus foncé que le sel précédent. L'eau leur fait perdre leur transparence. Ils se déshydratent lentement dans le vide.

Quand on emploie du bicarbonate de soude, au lieu de sesquicarbonate, il se sépare, ainsi qu'il a été dit plus haut, du carbonate de cobalt, $CoO,Co^2 + 6\,HO$ (Deville).

DIFFÉRENTS SELS DOUBLES ET AUTRES SELS POLYBASIQUES.

SULFITE D'ARGENT ET DE COBALT.

$(2AgO.CoO.Co^2O^3)6\,SO^2$.

Le sulfite double d'ammoniaque et d'oxydes de cobalt, dissous dans l'acide nitrique, donne un précipité amorphe insoluble dans l'acide nitrique et présentant la composition indiquée par la formule.

On obtient aussi parfois, en employant un excès d'acide nitrique et de nitrate d'argent, un sulfite ayant la composition suivante :

$$3\,AgOSO^2.Co^2O^3.6\,SO^2,$$

et présentant les mêmes propriétés que le précédent.

Quand on traite ces sels par l'acide chlorhydrique ou par l'hydrogène sulfuré, on enlève l'argent qu'ils contiennent, et une partie de l'acide sulfureux se sépare, et quand on évapore après addition d'alcool, on obtient le sulfite d'oxydes de cobalt :

$$(3\,CoO.Co^2O^3)6\,SO^2$$

(Berglund).

Il ne paraît pas exister de sulfate double de cobalt et de lithium (Rammelsberg).

SULFATE DE COBALT ET DE MAGNÉSIE.

$MgOSO^3,3(CoOSO^3) + 28\,HO$.

Ce composé a été préparé en traitant la *biebérite* par une solution à 1 pour 100 d'arséniate de protoxyde de manganèse. La biebérite, ainsi qu'on l'a vu plus

haut, contient de la magnésie en telle proportion qu'on a pu la considérer comme un sel double de cobalt et de magnésie (Winkelblech).

SULFATE DE COBALT ET DE ZINC.

Prismes rouges à quatre pans qui se transforment à l'air en une poudre blanche (Link).

CHLORURE DE COBALT ET DE CADMIUM.

$CoCl.2CdCl + 12HO$.

On fait une solution concentrée contenant 3 équivalents de chlorure de cobalt pour 4 de chlorure de cadmium, et on l'abandonne à l'évaporation spontanée dans un endroit chaud, car en concentrant par la chaleur on obtient rarement une cristallisation. Ce sel est cristallisé en beaux prismes dont la couleur est celle du chlorure de cobalt et la forme cristalline celle des composés correspondants du magnésium et du manganèse. Ils sont orthorhombiques; on observe les faces m, h^1, g^1 dans la zone du grand axe, ce qui forme un prisme à six pans. Ces faces sont rayées verticalement. La face $b^{1/2}$ est inégale, corrodée, et donne tantôt aux cristaux l'apparence clinorhombique ou sphénoïdale. Angles observés : $g^1 m = 132°23'$; $m\ m = *84°16'$ et $95°14'$; $m\ h^1 = 137°37'$; $m\ b^{1/2} = 114°30'$; $b^{1/2}\ g = 109°48'$. Les angles observés diffèrent de 1 degré des angles calculés (Grailich).

Il est un peu déliquescent à l'air humide, il se conserve dans l'air sec, s'effleurit sur l'acide sulfurique et le chlorure de calcium ainsi que sur la chaux vive, mais au bout d'un certain temps et seulement à la surface. Il ne se décompose pas dans le vide sec. Il perd 10 équivalents à 100 degrés (trouvé 25,46 pour 100, théorie 25,28), et seulement entre 150 et 155 degrés les deux derniers équivalents, et il devient bleu. A plus haute température, le sel fond partiellement dans son eau de cristallisation et devient violet foncé et solide. Il se tord en boucles, comme le chlorure de cobalt évaporé à siccité. Il fond une seconde fois au rouge et se sublime en partie, en laissant un résidu très difficilement soluble (Hauer).

CHLORURE D'ÉTAIN ET DE COBALT.

$CoCl.SnCl^2 + 6HO$.

On porte à l'ébullition une solution contenant 1 équivalent de chlorure de zinc et 1 équivalent de chlorure de cobalt, et on obtient par refroidissement des rhomboèdres bien formés. Angles : $p\ p = 127°50'$; $d^1\ p = 116°25'$. La face e^1 existe presque toujours quoique secondaire.

Cette substance est déliquescente, elle s'effleurit superficiellement dans l'air complètement sec et devient bleu violet; à 100 degrés, elle perd de l'eau et du chlorure d'étain.

Densité = 2,699 (Jörgensen).

CHLORURE DE COBALT, D'ÉTAIN ET D'AMMONIAQUE.

$6 AzH^3.Co^2Cl^3.3 SnCl + 10 HO.$

On traite une solution chaude et concentrée de chlorhydrate de lutéocobaltiaque par une solution de chlorure d'étain. Il se dépose pendant le refroidissement des paillettes rhomboédriques d'un beau jaune d'or, qui, séchées sur le filtre, perdent leur éclat et se transforment en un sel jaune, granuleux, contenant une moindre quantité d'eau.

Sel à 8 équivalents d'eau, $6 AzH^3, CoCl^3 3 SnCl + 8 HO$. — Il s'obtient en abandonnant au refroidissement une solution acide chaude de chlorhydrate de lutéocobaltiaque additionnée de chlorure d'étain. Il est cristallisé en paillettes brun foncé, qui perdent 3 équivalents d'eau à 100 degrés (Braun).

Gibbs et Genth ont observé que le mélange d'une solution de chlorure d'étain et de chlorhydrate de lutéocobaltiaque donnent des cristaux en aiguilles couleur fleur de pêcher.

Ces sels sont des composés lutéocobaltiques.

HYPOPHOSPHITE DE CHAUX ET DE PROTOXYDE DE COBALT.

$2 [CaO.2 HOPhO].CoO.2 HO.PhO + 2 HO.$

En faisant bouillir une solution d'hypophosphite de chaux avec un excès d'oxalate de protoxyde de cobalt et en évaporant, on obtient, par refroidissement de la liqueur filtrée, des octaèdres très efflorescents. Quand on les chauffe dans un ballon, ils dégagent un mélange de gaz hydrogène et de phosphure d'hydrogène et laissent un résidu insoluble dans l'acide chlorhydrique concentré (H. Rose).

PHOSPHATE DE PROTOXYDE DE COBALT ET DE ZINC.

$3 (ZnO.PhO^5.3 CoOPhO^5) + 12 HO.$

Quand on traite une solution de phosphate acide de soude en excès par le sulfate de zinc et le sulfate de cobalt, on obtient un précipité vert ou bleu, suivant que le sulfate de zinc ou le sulfate de cobalt domine. La liqueur reste rouge. Ce précipité, après lavage, est bleu foncé avec une pointe de rouge; il est d'un bleu pur quand il a été fortement chauffé. Avant d'avoir subi l'action de la chaleur, il se dissout dans la potasse concentrée en donnant une solution bleu foncé, et par évaporation, il laisse de l'hydrate de protoxyde de cobalt. Concurremment avec le verre de plomb, il est employé à la décoration de la porcelaine (Gentele).

Le phosphate de cobalt se combine au phosphate pour donner un composé cristallisé (Skey).

ALUMINATE DE MAGNÉSIE ET DE PROTOXYDE DE COBALT.

$[CoOMgO].2Al^2O^3$.

Ce beau composé, obtenu par Ebelmen, est désigné sous le nom de *spinelle bleu*.

Il s'obtient en fondant dans un creuset de platine, placé dans un four à porcelaine, 5 parties d'alumine, 2,4 de magnésie, 0,20 de cobalt et 7 pour 100 d'acide borique fondu. En lessivant la masse à l'acide chlorhydrique, on obtient des octaèdres réguliers, qui rayent le verre et dont la densité est 3,452 à 19 degrés. Il contient 1,7 pour 100 de cobalt (Ebelmen).

AZOTITE TRIPLE DE PROTOXYDE DE COBALT, DE POTASSE ET DE BARYTE.

$(KOAzO^3).(BaOAzO^3)(CoOAzO^3)$.

Il a été préparé par Erdmann, en mélangeant une solution concentrée de chlorure de cobalt avec du chlorure de baryum et un excès d'une solution concentrée de potasse. Il se présente à l'état de précipité cristallisé vert foncé, qui, après avoir été filtré et comprimé, devient jaune, sans avoir absorbé de l'oxygène. L'eau à l'ébullition donne un sel jaune et une solution rouge qui, en s'évaporant, laisse une masse vert foncé.

Le sel jaune provenant de la décomposition du sel précédent n'a pas une composition constante et paraît être un mélange. En se dissolvant dans l'eau bouillante, il donne une coloration rouge et perd la plus grande partie de la baryte qu'il contient.

On obtient avec la *strontiane* et la *chaux* des composés analogues à celui de baryte ; les formules de ces composés sont :

$(KOAzO^3)(SrO.AzO^3)(CoOAzO^3)$ ou Ca.

Le composé calcique est d'un brun noir.

NITRITE DE COBALT, DE PLOMB ET DE POTASSE.

$3KO.3PbO.2Co^2O^3.10AzO^3 + 4HO$.

Pour l'obtenir, on mélange 1 équivalent de sulfate de cobalt avec 3 d'acétate ou de nitrate de plomb, on sépare le sulfate de plomb formé et on traite la liqueur par le nitrite de potasse en présence de l'acide acétique ou de l'acide azotique ; il se forme un précipité cristallin jaune vert qui se fonce pendant l'évaporation lente de la solution et devient brun. L'eau lui enlève l'azotite de potasse et laisse de l'oxyde de cobalt et de l'oxyde de plomb. L'ébullition avec une lessive de

soude donne une combinaison d'oxyde de plomb et de soude, et de l'hydrate de peroxyde de cobalt, soluble dans l'acide oxalique avec une couleur verte.

Il se dissout à l'ébullition dans une grande quantité d'eau en donnant une liqueur rouge. Les acides le dissolvent à chaud en dégageant de l'acide nitreux (Stromeyer).

SULFATES TRIPLES DE COBALT ET DE DIFFÉRENTS MÉTAUX.

Ils ont été préparés par Vohl, qui a combiné plusieurs sels doubles de cobalt soit avec le sulfate de potasse, soit avec le sulfate d'ammoniaque.

Ces sels cristallisent tous avec 12 équivalents d'eau, qu'ils perdent entre 150 et 200 degrés.

Sulfate de cobalt, de magnésie et d'ammoniaque, $AzH^3HO,MgO,CoO,3SO^3 + 12HO$. — Prismes très aigus, rouge rosé, perdant leur eau entre 160 et 180 degrés et devenant alors bleu clair.

Sulfate double de cobalt, de magnésie et de potasse, $KO,MgO,CoO,3SO^3 + 12HO$. — Mêmes propriétés que le précédent.

Sulfate de cobalt, de manganèse et d'ammoniaque, $AzH^3HO,MnO,CoO, 3SO^3 + 12HO$. — Beaux cristaux rouge rosé en prismes ou en tables.

Sulfate de cobalt, de manganèse et de potasse, $KO,MnO,CoO, 3SO^3 + 12HO$. — Mêmes caractères.

Sulfate de cobalt, de zinc et d'ammoniaque, $AzH^3.HO,ZnO,CoO,3SO^3 + 12HO$. — Il perd toute son eau à 180 degrés, prend une couleur bleue qui disparaît par le refroidissement. Porté au rouge, il laisse comme résidu une belle masse verte, dans laquelle une partie du sulfate de cobalt se trouve à l'état insoluble.

Sulfate de cobalt, de zinc et de potasse, $KO,ZnO,CoO,3SO^3 + 12HO$. — Il perd à 180 degrés toute l'eau qu'il contient.

Sulfate de cobalt, de fer et d'ammoniaque, $AzH^3HO,FeO,CoO,3SO^3 + 12HO$. — Sa forme et sa couleur rappellent celles du sel de magnésie analogue; il s'oxyde à l'air et se transforme en une poudre jaunâtre, dont on peut retirer le sel double primitif.

Sulfate de cobalt, de fer et de potasse, $KO,FeO,CoO,3SO^3 + 12HO$. — Mêmes propriétés.

Sulfate de cobalt, de cuivre et d'ammoniaque, $AzH^3HO,CoO,CuO,3SO^3 + 11HO$. — On soumet à l'évaporation spontanée un mélange des solutions des

sels générateurs. Les cristaux obtenus sont rouge violet; ils perdent toute leur eau à 200 degrés et prennent une couleur bleu, qui disparaît à haute température. Ils sont assez solubles dans l'eau bouillante et donnent une solution bleu foncé; quand l'ébullition est prolongée, il se précipite un sel basique.

Ce sel fond au rouge et prend la forme d'une masse violette, qui s'hydrate de nouveau avec dégagement de chaleur, et reproduit le sel primitif.

Sulfate de cobalt, de zinc, de cuivre, de magnésie et de potasse, $KO.CuO,CoO,ZnO,MgO,5SO^3 + 24HO$. — Il cristallise en grands prismes ou en tables, comme le sulfate de magnésie et de potasse.

FLUOSILICIURE DE COBALT.

$CoFl.SiFl^2 + 6HO$.

En faisant dissoudre du carbonate de protoxyde de cobalt dans l'acide fluosilicique, on obtient des rhomboèdres et des prismes à six pans, facilement solubles dans l'eau (Berzelius). Ces cristaux sont hexagonaux et rhombohémiédriques; le rhomboèdre p forme une pyramide sur le prisme d^1.

Angles : $pp = 126° 59'$; $pd^1 = 116° 30'$.

Parfois deux des faces parallèles du prisme sont très développées. Les cristaux sont mous et peuvent se couper au couteau; ils possèdent un clivage incertain parallèle à d^1 (Grailich). Densité $= 2,067$ (Topsöe). D'après Berzelius, ces cristaux contiennent 7 équivalents d'eau de cristallisation.

COMBINAISONS AMMONIACALES DU COBALT.

SELS DE COBALTIAQUE OU COBALTAMINES

HISTORIQUE.

L'action de l'ammoniaque sur les sels de cobalt fut observée dès le commencement de ce siècle. Tassaert constata que ces sels traités par l'ammoniaque prennent une coloration brune, quand ils restent exposés à l'air libre ; Thénard et après lui Proust, firent voir que cette coloration passe au rouge vineux quand on fait bouillir les dissolutions, et que de l'oxygène est fixé sur le sel.

H. Rose parvint à préparer quelques-uns de ces composés ammoniacaux du cobalt, en soumettant à l'action du gaz ammoniac des sels de cobalt réduits en poudre. Toutefois cette méthode semble donner des sels doubles plutôt que des cobaltamines ; les sels de H. Rose ne sont en effet que des composés de protoxyde de cobalt, tandis que les cobaltamines sont des composés des sels de peroxyde.

C'est à M. Fremy que l'on doit véritablement la découverte des combinaisons nombreuses et variées formées par le cobalt avec l'ammoniaque ; c'est lui qui a fait connaître dans un mémoire classique, publié en 1851 aux *Annales de Chimie et de Physique*, les différentes séries de ces composés et les principaux sels de chaque série. Il en a défini le caractère spécial en ces termes :

« Ces nouvelles bases, a-t-il écrit, établissent par leur composition une sorte de lien entre les bases minérales, qui sont formées par la combinaison d'un métal avec l'oxygène et les bases organiques qui sont en général ternaires ou quaternaires.

« Leur découverte montre que sous l'influence de l'ammoniaque, les oxydes métalliques éprouvent une suroxydation qu'il est difficile d'obtenir par une autre méthode, et que les suroxydes ainsi produits se combinent avec l'ammoniaque en divers rapports, pour former des bases ammoniaco-métalliques qui contiennent jusqu'à 6 équivalents d'ammoniaque. »

M. Fremy a fait connaître :

1° Les *sels ammoniacobaltiques*, à base de protoxyde, contenant 3 équivalents d'ammoniaque pour 1 équivalent de cobalt ;

2° Les *sels de fuscobaltiaque*, corps bruns résultant de la combinaison de 4 équivalents d'ammoniaque avec les sels basiques de sesquioxyde de cobalt ;

3° Les *sels de roséocobaltiaque* dont la base isolée contient les éléments de 1 équivalent de sesquioxyde et de 5 équivalents d'ammoniaque ;

4° Les *sels de lutéocobaltiaque*, combinaison du sesquioxyde de cobalt avec 6 équivalents d'ammoniaque ;

5° Les *sels d'oxycobaltiaque* qui présentent la curieuse propriété de produire un dégagement d'oxygène pur, quand on les met en contact avec de l'eau

froide, en se convertissant en un sous-sel vert à base d'oxyde de cobalt magnétique Co^3O^4.

Les travaux de M. Fremy ont été confirmés et complétés, à l'époque de leur publication, par Claudet d'une part, par Genth et Gibbs d'autre part. Ces derniers expérimentateurs ont montré qu'il existe des bases cobaltiques isomériques entre elles, et que dans la série des sels de roséocobaltiaque il faut distinguer les *sels anhydres* ou *purpuréocobaltiques* et les *sels hydratés* ou *roséocobaltiques*.

A ces noms il faut joindre ceux de Gentele, Braun, Schiff, Fr. Rose, et parmi les travaux récents, il faut distinguer ceux d'Erdmann, Vortmann, Jörgensen et Klobb.

Erdmann a fait connaître des sels à compositions assez complexes donnant avec les alcaloïdes, la brucine et la strychnine, des combinaisons bien cristallisées.

Vortmann a découvert deux classes de composés contenant 4 équivalents d'ammoniaque, présentant des propriétés différentes, isomères entre eux.

Ce sont les nombreux sels préparés par Jörgensen qui ont montré la manière exacte dont la substitution a lieu dans les cobaltamines. Dans des circonstances qu'il a bien précisées, elle ne porte que sur 2 équivalents d'acide, 1 équivalent d'élément acide étant plus directement uni au cobalt, et ne se déplaçant pas par double décomposition.

CLASSIFICATION DES COBALTAMINES.

Il est donc bien établi aujourd'hui que le cobalt donne avec l'ammoniaque plusieurs séries de composés, qui peuvent être parallèles et isomériques les uns avec les autres, et que les principaux sels dans chaque série donnent lieu à des dérivés par substitution.

Nous décrirons les composés ammoniacaux du cobalt en nous appuyant sur ces propriétés et en suivant d'une manière générale la classification de M. Fremy, que nous avons donnée plus haut. Cette classification sera complétée par l'addition des composés de séries nouvelles rentrant naturellement dans le cadre qu'il a tracé.

1° *Sels ammoniacobaltiques et leurs dérivés par réduction; sels à 3 équivalents ou moins d'ammoniaque.*

Dans cette catégorie sont compris les sels de H. Rose, et les sels ammoniacobaltiques à base de sesquioxyde.

2° *Sels à 4 équivalents d'ammoniaque.*

a. Sels praséocobaltiques normaux.
b. Sels fuscolbatiques de M. Fremy ou sels basiques.
c. Sels octaminiques purpuréocobaltiques.
d. Sels octaminiques roséocobaltiques.

La découverte de ces deux dernières catégories de sels est due à Vortmann, et cet auteur ayant exprimé leurs formules en notation atomique, les représente avec 8 molécules d'ammoniaque, de là le nom d'*octaminique*.

f. Sels crocéocobaltiques de Gibbs.

3° *Sels à 5 équivalents d'ammoniaque.*

a. Sels ne contenant pas d'eaude constitution ou sels purpuréocobaltiques.
Dérivés par substitution du chlorure, bromure, iodure, sulfate, nitrate, du nitrite.
b. Sels hydratés ou roséocobaltiques.

4° *Sels à 6 équivalents d'ammoniaque ou lutéocobaltiques.*

5° *Sels d'oxycobaltiaque.*

6° *Sels d'Erdmann et de Gibbs.*

SELS AMMONIACOBALTIQUES.

Ils résultent de la combinaison de l'ammoniaque avec les sels de protoxydes de cobalt, solubles ou insolubles.

Ils contiennent 3 équivalents d'ammoniaque unis aux éléments du sel primitif qui est un sel à base de protoxyde.

H. Rose et Rammelsberg ont préparé d'abord quelques-uns de ces composés en soumettant les sels de cobalt réduits en poudre et secs, à l'action du gaz ammoniac. Mais M. Fremy les a obtenus par une autre méthode qui consiste à faire réagir une dissolution d'ammoniaque sur une dissolution de sel de cobalt, en opérant à l'abri de l'air.

Ces sels sont souvent cristallisables et presque toujours colorés en rose pâle. On peut les faire cristalliser dans une dissolution d'ammoniaque sans les décomposer; mais, lorsqu'on les met en contact avec de l'eau pure, ils sont immédiatement détruits, dégagent de l'ammoniaque et laissent déposer un sous-sel insoluble qui ne retient pas sensiblement d'ammoniaque. Lorsque cette décomposition se fait à l'abri de l'air et dans de l'eau bouillie, on obtient un sous-sel bleuâtre qui contient du protoxyde de cobalt. Mais, lorsque la décomposition s'effectue dans une eau aérée, le sous-sel qui se précipite est verdâtre et contient alors un oxyde plus oxygéné que le protoxyde, et qui paraît être l'oxyde de cobalt magnétique Co^3O^4.

Ces sels sont susceptibles de perdre 1 ou 2 équivalents d'ammoniaque, ainsi qu'il résulte des travaux de F. Rose, et donnent ainsi des composés de réduction appartenant à de nouvelles séries, mais qui seront décrits immédiatement après le sel ammoniacobaltique qui leur a donné naissance.

CHLORURE TRIAMMONIACAL OU CHLORURE AMMONIACOBALTIQUE.

Éq... $CoCl.3AzH^3 + HO$.
At... $6AzH^3CoCl^2 + H^2O$.

1° Le précipité vert, que l'ammoniaque détermine dans une solution concentrée de chlorure de cobalt, se dissout à l'abri de l'air dans un excès d'ammoniaque en prenant une coloration rouge. La solution laisse déposer des octaèdres rose pâle qui s'accroissent considérablement dans l'espace de quelques jours. Il faut les laver à l'eau ammoniacale et les sécher rapidement dans le vide (Fremy).

2° Voici le procédé à peine différent employé par Fr. Rose pour obtenir ce composé. On verse une solution concentrée de chlorure de cobalt dans de l'ammoniaque très caustique ; il se forme un précipité cristallin qu'on dissout en chauffant. On filtre la solution et on l'abandonne pendant douze heures dans un vase bouché. On sépare les cristaux qui se sont déposés, en les tenant à l'abri de l'air, et on les lave à l'ammoniaque concentrée, puis à l'alcool absolu. Le nickel que le chlorure de cobalt pouvait contenir se retrouve dans ces cristaux.

Ils brunissent instantanément au contact de l'air, mais ils reprennent leur couleur par dessiccation.

Ces cristaux ne présentent que des facettes octaédriques ; ils sont rouge aurore, transparents ; à l'air ils perdent rapidement leur transparence ; sur l'acide sulfurique ils perdent de l'ammoniaque et deviennent bleu clair ; portés à 120 degrés, ils donnent le composé $CoClAzH^3$. Ils deviennent bleu foncé quand on les chauffe sous une couche de paraffine, et dégagent une grande quantité de gaz ammoniac ; si la température s'élève, ils reprennent la couleur rouge pour bleuir de nouveau quand une plus grande quantité d'ammoniac s'est dégagée.

Ils se dissolvent facilement dans l'ammoniaque étendue, mais difficilement dans l'ammoniaque concentrée, ils sont insolubles dans l'alcool absolu.

L'eau les décompose en donnant un sel basique vert et de l'ammoniaque.

D'après M. Fremy, ils contiendraient 1 équivalent d'eau de cristallisation ; d'après F. Rose, ils seraient anhydres.

CHLORURE MONOAMMONIACAL.

Éq... $CoCl.AzH^3$.
At... $2AzH^3.CoCl^2$.

Le chlorure normal de cobalt et d'ammoniaque, $CoCl, 3AzH^3$, maintenu pendant longtemps à la température de 120 degrés, perd 29,40 pour 100 de son poids ; la perte correspondante à la formule serait 29,31 pour 100. Le résidu est bleu clair, il devient instantanément rose rouge dans l'air humide, ou dans

l'eau, dans laquelle il se sépare bientôt un hydrate d'oxychlorure bleu clair. A 130 degrés, il diminue lentement de poids (F. Rose).

CHLORURE BIAMMONIACAL?

Éq... $CoCl.2AzH^3$.
At... $4AzH^3CoCl^2$.

Le chlorure de cobalt sec absorbe avidement et avec dégagement de chaleur le gaz ammoniac, et gagne ainsi 52,43 pour 100 de son poids. Il se produit dans cette opération une poudre très volumineuse blanc rosé, qui, chauffée au rouge, dégage beaucoup d'ammoniaque et un peu de sel ammoniac, et laisse une masse bleue partiellement soluble dans l'eau. Elle donne avec l'eau un précipité vert et une solution rouge (H. Rose). Chauffé à l'air, ce composé fond en un liquide bleu qui, une fois la sublimation du chlorhydrate d'ammoniaque terminée, est transformé en oxyde de cobalt brun; quand cette opération s'effectue dans le gaz ammoniac, elle laisse comme résidu du cobalt métallique (Vorster).

D'après Bersch, ce corps aurait pour formule $CoCl,3AzH^3$.

CHLORURE DE COBALT ET ANILINE.

$C^{12}H^7Az.CoCl$.

Lorsqu'on ajoute de l'aniline à une solution alcoolique de chlorure de cobalt, il se dépose bientôt un précipité rouge pâle qui a pour composition $C^{12}H^7Az+CoCl+C^4H^6O^2$. Ce sel perd tout son alcool de cristallisation à 100 degrés et devient bleu. On obtient le même sel en *aiguilles bleues très brillantes*, lorsqu'on chauffe le chlorure de cobalt anhydre avec l'aniline et qu'on fait cristalliser le produit dans l'alcool absolu.

On pourrait envisager ce sel comme du chlorhydrate de cobaltanile $(C^6H^5)^2Co,Az^2$, 2 HCl (notation atomique). Néanmoins, il ne se combine pas au chlorure de platine qui le dédouble en CoCl et en aniline, l'action de l'eau détermine un semblable dédoublement.

CHLORURE DE COBALT ET TOLUIDINE.

Éq... $C^{14}H^9Az^2+2CoCl$.
At... $C^7H^9Az+CoCl^2$.

Aiguilles bleues brillantes, exemptes d'alcool. La combinaison n'a lieu qu'avec la paratoluidine.

CHLORURE DE COBALT ET XYLIDINE.

Éq... $C^{16}H^{11}Az+2CoCl$.
At... $C^8H^{11}Az+CoCl^2$.

Petites aiguilles exemptes d'alcool.

BROMURE DE COBALT TRIAMMONIACAL OU BROMURE AMMONIACOBALTIQUE.

Éq... $3AzH^3.CoBr$.
At... $CoBr^2.6AzH^3$.

Le bromure de cobalt sec se transforme, en absorbant de l'ammoniaque, en une poudre rouge, qui brunit au bout d'un certain temps. Elle perd son ammoniaque par la chaleur, et se décompose par l'eau en flocons verts qui, après lavage, contiennent encore du brome et un liquide ammoniacal brun clair qui, évaporé sur l'acide sulfurique, donne une masse brune amorphe soluble dans l'eau avec une couleur brune et un résidu d'hydrate de sesquioxyde brun (Rammelsberg).

IODURE DE COBALT DIAMMONIACAL.

Éq... $2AzH^3CoI$.
At... $CoI^2.4AzH^3$.

Une solution concentrée d'iodure de cobalt donne avec l'ammoniaque un précipité rouge pulvérulent, qui se dissout par la chaleur en un liquide violet, devenant rouge foncé par refroidissement. Ce liquide laisse déposer de petits cristaux roses ayant la même composition que la poudre rouge. Ils perdent de l'ammoniaque quand on les dessèche à l'air, ils deviennent bruns, puis verts. L'eau détermine le dégagement d'ammoniaque, la séparation de flocons verts formés d'une combinaison de protoxyde de cobalt avec l'iodure de cobalt. Le liquide incolore, qui contient beaucoup d'iode et très peu de cobalt, se colore en rouge à l'air (Rammelsberg).

IODURE DE COBALT TRIAMMONIACAL.

Éq... $3AzH^3.CoI$.
At... $CoI^2.6AzH^3$.

L'iodure de cobalt sec absorbe le gaz ammoniac avec un dégagement de chaleur considérable et se transforme en une poudre jaune rougeâtre, après une augmentation de poids de 28,7 pour 100 (augmentation théorique, 32,59) (Rammelsberg).

FLUORURE AMMONIACOBALTIQUE.

Poudre rouge pâle cristalline, peu soluble dans l'eau, non annalysée (Berzelius).

SULFATE DE PROTOXYDE DE COBALT TRIAMMONIACAL.

Éq... $3AzH^3.CoO.SO^3$.
At... $CoSO^4 6AzH^3$.

1° Le sulfate de protoxyde de cobalt sec absorbe 66,48 pour 100 de gaz ammoniac. Cette absorption est accompagnée d'un dégagement de chaleur considérable et du gonflement de la matière qui prend l'aspect d'une poudre rouge pâle. A une température rouge assez élevée, elle fond, devient bleue, dégage une grande quantité d'ammoniac, et donne un léger sublimé de sulfite d'ammoniaque. Elle se dissout dans l'eau, en laissant des flocons verts, et en donnant une solution rouge (H. Rose).

2° On fait réagir à l'abri de l'air de l'ammoniaque sur une dissolution concentrée de sulfate de cobalt, puis on précipite au moyen de l'alcool la solution rose obtenue; mais le sel perd, par cette précipitation, une partie de l'ammoniaque qui entrait dans sa constitution (Fremy).

NITRATE DE PROTOXYDE DE COBALT TRIAMMONIACAL OU NITRATE AMMONIACOBALTIQUE.

Éq... $CoO.AzO^5.3AzH^3 + 2HO$.
At... $Co(AzO^3)6AzH^3 + 2Aq$.

1° Quand on traite du nitrate de protoxyde de cobalt par l'ammoniaque, on obtient des cristaux rosés en cubes ou en trémies. Ces cristaux sont stables à l'air et dans un creuset porté au rouge, ils s'enflamment à la manière du nitrate d'ammoniaque (Thénard).

2° Quand on verse un excès d'ammoniaque dans une dissolution très concentrée d'azotate de cobalt, et qu'on opère à l'abri de l'air, il se produit d'abord un précipité vert ou bleu de sous-sel de cobalt qui se dissout ensuite dans un excès d'alcali. La liqueur prend une coloration d'un rouge vineux, et laisse déposer presque aussitôt des cristaux roses.

Ces cristaux doivent être lavés rapidement avec de l'ammoniaque, pour éviter l'action de l'oxygène qui les brunit. On les dessèche sur du papier à filtre d'abord, puis dans le vide.

L'eau les décompose immédiatement, en dégageant de l'ammoniaque, et les transforme en sous-azotate vert insoluble qui se dissout dans l'eau ammoniacale, provenant de la décomposition du sel, et donne une liqueur qui brunit au contact de l'air. Les alcalis mettent l'ammoniaque en liberté et donnent un précipité d'hydrate de protoxyde. La chaleur les décompose brusquement, en laissant un résidu de Co^3O^4 (Fremy).

M. Fremy s'est également assuré que les sels de cobalt insolubles, tels que le carbonate, le phosphate, l'oxalate donnent des sels correspondants aux sels précédents.

CHLORURE MÉLANOCOBALTIQUE OU SEL NOIR DE FR. ROSE.

Éq... $Co^2Cl^3.3AzH^3 + AzH^4Cl$.
At... $Co^2Cl^4AzH^4Cl.6AzH^3$.

Ce composé se sépare toujours, en même temps que d'autres chlorures, quand on précipite par l'acide chlorhydrique une solution de cobalt ammoniacale ayant subi l'action de l'oxygène; mais il se décompose quand la solution ne contient plus d'ammoniaque libre, et quand elle est chauffée pendant longtemps, même en présence de l'ammoniaque. Il est extrêmement peu soluble en présence de l'acide chlorhydrique, et par suite de cette propriété, il est facile à séparer des chlorures qui l'accompagnent, particulièrement du chlorure purpuréocobaltique. Fr. Rose, après l'avoir découvert, l'a considéré comme un composé complexe. Vortmann a démontré depuis qu'il ne forme qu'une simple combinaison du chlorure ammoniacobaltique avec le chlorhydrate d'ammoniaque.

Préparation. — 1° On acidule faiblement une solution très peu ammoniacale, puis, au bout d'une heure, temps pendant lequel le chlorure purpuréocobaltique seul se sépare, quand la solution ne contient pas trop de sel ammoniac, on filtre, et on fait arriver goutte à goutte dans la solution filtrée un égal volume d'acide chlorhydrique refroidi par la glace, on égoutte le précipité, on le lave à l'eau froide, puis à l'alcool absolu pour enlever l'eau, qui transformerait le produit en chlorure purpuréocobaltique (Fr. Rose).

2° On le prépare aussi en dissolvant 50 grammes de chlorure de cobalt dans une petite quantité d'eau bouillante, on ajoute 250 grammes d'ammoniaque concentrée, on fait bouillir, on filtre et on abandonne la solution dans un ballon ouvert. Après vingt heures de repos, on fait bouillir de nouveau, on laisse refroidir et on précipite par l'acide chlorhydrique concentré. Le précipité est un mélange de sel noir et de chlorure purpuréocobaltique; on sépare ce dernier par des lavages réitérés avec de l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau, puis on lave le résidu à l'alcool.

Il est d'abord vert foncé, et après dessiccation sur l'acide sulfurique il est gris violet foncé (Vortmann).

Ce sel est cristallisé en cristaux microscopiques transparents, affectant tantôt la forme de prismes, tantôt celle d'octaèdres très aigus. Dans la lumière polarisée, ils paraissent bleus quand les nicols sont parallèles, et jaune brun quand ils sont en croix. Ils sont difficiles à amener à un poids constant, qu'on les dessèche sur l'acide sulfurique ou à 100 degrés, car ils sont très hygroscopiques. Ils se décomposent à plus haute température, à 120 degrés le sel devient verdâtre, et grisâtre à 150 degrés avec séparation d'eau et d'hydrate de sesquioxyde de cobalt. Dans l'eau froide, ils se dissolvent faiblement en produisant une coloration jaune de girofle, la solution d'abord neutre devient acide, par suite de la formation du chlorure purpuréocobaltique. Dans l'eau chaude, ils forment d'abord une solution acide rouge foncé, qui

répand une légère odeur de chlorure d'azote et laisse déposer de l'hydrate de sesquioxyde de cobalt, tandis que la réaction devient alcaline. L'acide chlorhydrique étendu le décompose à chaud avec dégagement de chlore et séparation ultérieure d'un peu de chlorure purpuréocobaltique; du sel ammoniac et du chlorure de cobalt demeurent en dissolution; l'acide concentré attaque à peine le sel solide, à l'ébullition elle le colore cependant en bleu faible. L'acide nitrique le décompose complètement en donnant un dégagement de gaz nitreux. L'acide sulfurique étendu le dissout très peu à froid, à chaud la dissolution devient rouge foncé, une grande partie du sel a été décomposée, mais l'acide chlorhydrique en précipite encore du sel noir; l'acide sulfurique concentré forme une liqueur brune avec un fort dégagement d'acide chlorhydrique; cependant par l'addition d'une grande quantité d'acide chlorhydrique on peut précipiter encore du sel inaltéré. L'ammoniaque le dissout à une température modérée et le transforme en grande partie en chlorure purpuréocobaltique (Fr. Rose).

Tout le cobalt existe dans cette combinaison à l'état de sel de protoxyde (Vortmann).

COBALTAMINES A TROIS ÉQUIVALENTS D'AMMONIAQUE.

Les composés suivants à base de sesquioxyde sont de véritables *cobaltamines*, ceux qui ont été décrits jusqu'ici, sont à base de protoxyde.

PERCHLORURE AMMONIACOBALTIQUE DICHROÏQUE DE FR. ROSE.

Éq... $Co^2Cl^3.3AzH^3 + 2HO$.
At... $CoCl^6.6AzH^3 + 2HO$.

Quand on abandonne à l'air des solutions d'un sel de cobalt jusqu'au moment où des flocons de sesquioxyde commencent à se déposer, il se forme des petits cristaux noirs en forme de barbe de plume ou de houppes. On laisse ces cristaux en contact avec un excès d'acide chlorhydrique, puis on les soumet à des lavages systématiques à l'eau froide, afin de séparer les combinaisons étrangères qui se sont produites en même temps. Pour les séparer des chlorures praséo et purpuréocobaltiques beaucoup moins solubles dans l'eau, on les reprend par une quantité d'eau insuffisante pour les dissoudre complètement, et on abandonne la solution ainsi saturée à l'évaporation sur l'acide sulfurique.

Quand les solutions sont parfaitement neutres, il se forme à la surface une masse solide composée de dodécaèdres hexagonaux bien formés, enchevêtrés les uns dans les autres, paraissant vert foncé quand ils sont petits, et noirs quand ils sont plus épais. Les solutions acides donnent des cristaux tabulaires striés, disposés en barbe de plume, d'une couleur rouge brun sous de faibles épaisseurs.

Ils entrent très facilement en dissolution dans l'eau, et produisent d'abord

une coloration bleu vert, puis bleu azur, et à la fin une coloration violette. Sous l'influence de la chaleur, la coloration est également violette. A l'ébullition, ils se décomposent, ils dégagent de l'ammoniaque, et laissent déposer de l'hydrate de sesquioxyde de cobalt. Les acides étendus, l'alcool aqueux, l'acide sulfurique concentré les dissolvent avec une égale facilité. Quelques gouttes d'acide chlorhydrique, versées dans une solution sulfurique, déterminent la formation d'aiguilles vertes contenant les deux acides; une plus grande quantité d'acide chlorhydrique précipite le sel primitif. Les solutions chlorhydriques chauffées donnent naissance à du chlorure purpuréocobaltique, de même que les dissolutions ammoniacales contenant un excès d'acide chlorhydrique. Ces solutions évaporées donnent une substance verte presque insoluble dans l'acide chlorhydrique concentré. Chauffée dans le vide, cette substance perd 2 pour 100 d'azote (Fr. Rose).

SULFITE DE SESQUIOXYDE DE COBALT DIAMMONIACAL.

Éq... $Co^2O^3.3SO^2.2AzH^3 + 5HO$.
At... $Co^2(SO^3)^3AzH^3 + 5Aq$.

Ce sel a été préparé par Künzel, en traitant une dissolution aqueuse de chlorure purpuréocobaltique, additionnée d'une très petite quantité d'ammoniaque, par le bisulfite d'ammoniaque jusqu'à ce que l'odeur de l'acide sulfureux soit nettement perceptible, et en abandonnant la solution brune pendant longtemps à l'abri de l'air.

Il se forme des octaèdres bruns assez nets, qui se transforment à l'air sec en une poudre jaune. Quand on les chauffe dans un tube de verre, il se dégage de l'eau, et il reste du sulfate d'ammoniaque et du sulfate de protoxyde de cobalt. Ils dégagent de l'acide sulfureux quand on les traite par l'acide sulfurique concentré aussi bien que par les acides étendus à l'ébullition, mais très lentement à froid.

Ils sont décomposés par une lessive de potasse froide qui forme un précipité brun et donne une liqueur jaune; avec une lessive bouillante ils donnent un abondant dégagement d'ammoniaque. L'eau froide dissout à peine ce composé, l'ammoniaque bouillante dissout avec une coloration jaune et un dégagement de gaz ammoniac, en laissant un résidu presque nul (Künzel).

D'après Geuther, ce composé serait un sel double de sulfite de lutéocobaltiaque et de sulfite de cobalt.

SULFITE DE SESQUIOXYDE DE COBALT TRIAMMONIACAL.

Éq... $Co^2O^3.3SO^2.3AzH^3 + HO$.
At... $Co^2(SO^3)^3.6AzH^3 + Aq$.

1° On prend une dissolution aqueuse concentrée de chlorure purpuréocobaltique peu ammoniacal, et on la traite à l'abri de l'air, par une dissolution de sul-

fite d'ammoniaque de manière à la saturer à moitié. La liqueur ainsi préparée ne doit répandre ni l'odeur de l'ammoniaque, ni celle de l'acide sulfureux. Elle se colore d'abord en rouge, puis devient jaune foncé, et il se sépare bientôt des aiguilles jaunes de ce composé que l'on lave à l'eau (Künzel).

2° On obtient aussi souvent de semblables cristaux en faisant arriver un courant d'acide sulfureux à travers une solution ammoniacale étendue de chlorure purpuréocobaltique, la solution d'abord rouge passe au jaune (Künzel).

3° L'hydrate de sesquioxyde de cobalt fraîchement préparé se dissout rapidement, quand on le chauffe avec une solution concentrée et neutre de sulfite d'ammoniaque en prenant une coloration brune et en donnant un dégagement d'ammoniaque. Il se sépare alors de la solution une poudre jaune rougeâtre, qui se dissout dans l'eau, et il se dépose d'abord de cette solution de petits cristaux jaune foncé et une poudre jaune clair, et par la suite des cristaux bruns, qui se dissolvent dans l'eau bouillante et se déposent sous la forme d'une poussière cristalline brillante, qui n'est autre que le sel en question (Geuther).

Suivant la concentration et la température, il se présente en aiguilles microscopiques ou en aiguilles plus grandes très brillantes et dures.

Il est insoluble dans l'eau froide, et il se décompose par ébullition prolongée avec l'eau. Soumis à l'action de la chaleur, il dégage de l'ammoniaque et donne du sulfate de cobalt.

L'ammoniaque est sans action à froid, mais à l'ébullition il se décompose avec formation d'une solution jaune.

La soude précipite à chaud de l'oxyde noir de cobalt.

Geuther considère ce sel comme un sel double de sulfite lutéocobaltique et de sulfite de sesquioxyde de cobalt.

SELS A QUATRE ÉQUIVALENTS D'AMMONIAQUE, SELS DE FUSCOBALTIAQUE OU PRASÉOCOBALTIAQUE.

Une dissolution ammoniacale de cobalt exposée à l'air prend une coloration brune dont l'intensité varie avec la concentration de la liqueur. Cette coloration est due à la production des sels de fuscobaltiaque. M. Fremy obtient encore cette série de corps en décomposant par l'eau des sels d'oxycobaltiaque.

Il est difficile de les obtenir cristallisés et purs, on les précipite de leurs dissolutions au moyen de l'alcool, ou bien en faisant passer dans la liqueur un excès d'ammoniaque.

Ils entraînent dans leur précipitation des sels purpuréocobaltiques qui se forment toujours en même temps qu'eux.

Ils se décomposent lentement à l'ébullition, en dégageant de l'ammoniaque, et en laissant un dépôt de sesquioxyde de cobalt hydraté.

Les alcalis opèrent cette décomposition avec plus de rapidité.

Ces sels se comportent de la manière suivante, vis-à-vis des principaux réactifs.

Potasse et soude. — Pas de précipité. Sous l'influence de la chaleur, l'ammoniaque se dégage et la liqueur laisse déposer de l'hydrate de sesquioxyde de cobalt.

Acide sulfurique et azotique. — Le précipité d'abord jaune devient rose à l'ébullition et constitue un sel de roséocobaltiaque. Vortmann a montré que ce sel rose n'est pas un sel de roséocobaltiaque proprement dit, mais un sel d'octamine purpuréocobaltique.

Acide chlorhydrique. — Dégagement de chlore et formation de protochlorure de cobalt.

Chlorhydrate d'ammoniaque. — A l'ébullition, il se produit un dépôt cristallisé de chlorhydrate de roséocobaltiaque.

Ferrocyanure de potassium. — Précipité d'un jaune brun.

Phosphate de soude. — Précipité brun.

Iodure de potassium. — Pas de précipité.

Bichlorure de platine. — Précipité d'un jaune brun.
L'hydrate fuscobaltique, base de ces sels, n'a pas été isolé.

Le chlorure que Fr. Rose a décrit est le type des sels praséocobaltiques, les composés de M. Fremy forment une série de sels basiques et fuscobaltiques.

SELS PRASÉOCOBALTIQUES NORMAUX.

CHLORURE PRASÉOCOBALTIQUE NORMAL (F. ROSE) OU SESQUICHLORURE DE PRASÉOCOBALTIAQUE.

Éq... $Co^2Cl^3.4AzH^3 + 2HO$.
At... $Co^2Cl^6.8AzH^3 + 2Aq$.

Ce sel est, d'après Fr. Rose, le chlorure normal de la série. On l'obtient :

1° En soumettant, pendant quelques semaines, à l'action de l'ammoniaque de l'hydrate de sesquioxyde de cobalt fraîchement préparé, et en portant le produit à l'ébullition avec l'acide chlorhydrique (Gibbs et Genth);

2° En chauffant au bain-marie les eaux mères d'où le chlorure d'octamine s'est déposé (voy. ci-après). La couleur du liquide passe du rouge au bleu violet sous l'influence de la chaleur (Vortmann);

3° Il se dépose en petites aiguilles vertes, quand on traite par l'acide chlorhydrique une solution sulfurique de chlorure ou de carbonate d'octamine (Vortmann).

Voici la préparation détaillée que F. Rose en a fait connaître :

Il se présente sous la forme de flocons verts qui prennent presque toujours naissance, quand on traite par le chlorhydrate d'ammoniaque les solutions ammoniacales oxydées qui ont déjà été précipitées par l'acide chlorhydrique. Pour avoir des rendements convenables, il faut éviter d'employer un excès de sel ammoniac, de laisser ces flocons en contact pendant plusieurs jours, avec un excès d'acide chlorhydrique ou de les chauffer en présence de cet acide. Il se décompose et la solution répand alors une faible odeur de chlore.

Ces flocons verts sont formés par un mélange de chlorure *praséo* et *purpuréocobaltique*. On sépare ces chlorures en lavant d'abord le produit à l'alcool, puis en le desséchant et en le dissolvant dans deux fois son poids d'acide sulfurique concentré. La dissolution a lieu lentement avec dégagement d'acide chlorhydrique, et demeure même incomplète quand le produit est un peu considérable. On ajoute ensuite de l'acide chlorhydrique goutte à goutte, jusqu'à ce qu'il se produise un faible bouillonnement. Après une douzaine d'heures environ, il se dépose un précipité vert, tandis que le liquide surnageant est rouge foncé. On filtre sur un disque de pierre ponce, et on lave à l'acide sulfurique étendu jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de coloration violette ou bleue, mais une coloration rose pâle ; on lave ensuite avec de l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique, puis avec de l'alcool absolu. On dissout enfin dans l'eau glacée, puis on précipite, aussi rapidement que possible, par un peu d'acide chlorhydrique. Il se forme ainsi des cristaux brillants dont la couleur est celle du vert de Schweinfurth. Les plus grands cristaux, dont les dimensions peuvent atteindre 1 millimètre de longueur, se déposent d'abord ; des grains opaques et verdâtres se séparent ensuite, puis des aiguilles transparentes et vert d'herbe restent dans l'eau mère. Elles deviennent mates et vert-poireau par lavage à l'eau acidulée.

Cette substance est faiblement dichroïque. Elle se dissout facilement dans l'eau avec une coloration verte. Sous l'influence de la chaleur, la coloration passe rapidement au violet, puis au rouge rose. L'acide chlorhydrique concentré la transforme principalement en chlorure purpuréocobaltique. On ne peut même pas éviter cette décomposition à froid ; à la température de zéro, on ne parvient à précipiter par l'acide chlorhydrique que les deux tiers environ de la substance en dissolution dans l'eau.

La solution aqueuse portée à l'ébullition perd de l'ammoniaque et laisse déposer de l'hydrate de sesquioxyde de cobalt. L'acide chlorhydrique étendu ne dissout que des traces de cette matière, l'acide concentré en dissout davantage, et sous l'influence des variations de température, il se forme dans la solution de plus forts cristaux presque toujours accompagnés de chlorure purpuréocobaltique. L'acide sulfurique est également un faible dissolvant, et la couleur rouge qui se forme semble annoncer la formation d'un sel purpuréocobaltique (F. Rose). Ce sel serait, d'après Vortmann, un sel d'octamine purpuréocobaltique.

L'acide concentré donne à froid une coloration violet foncé, d'où l'acide chlorhydrique précipite le sel primitif non modifié ; à chaud, il noircit et détruit complètement la matière, surtout en présence de quelques gouttes d'eau. En

dissolvant dans l'ammoniaque (ou dans le sel ammoniac?) on n'obtient que du chlorure purpuréocobaltique.

Sous l'influence de la chaleur, ce sel sec se décompose en protochlorure de cobalt, ammoniaque, chlorhydrate d'ammoniaque et azote. Il perd 2 équivalents d'eau à 100 degrés (F. Rose).

SELS FUSCOBALTIQUES DE M. FREMY OU SELS BASIQUES.

CHLORHYDRATE DE FUSCOBALTIAQUE.

Éq... $CoOCl^2.4AzH^3 + 3HO$.
At... $Co^2OCl^4.8AzH^3 + 3Aq$.

Le chlorure ammoniacobaltique, exposé à l'air, devient brun et donne par l'évaporation dans le vide un résidu visqueux et incristallisable. En précipitant par l'alcool les solutions et en desséchant le précipité dans le vide, on obtient le sel à l'état solide.

Il est décomposé par l'eau et par les alcalis, avec mise en liberté d'ammoniaque; par l'acide chlorhydrique, avec dégagement de chlore. Il se transforme par l'ébullition avec le sel ammoniac en sesquichlorure purpuréocobaltique. Il donne ce même sel sous l'influence de l'acide chlorhydrique (Fremy), ou du sesquichlorure lutéocobaltique, que l'acide soit concentré ou étendu (Schiff, Braun).

En opérant dans les mêmes conditions, mais en évaporant dans le vide sur l'acide sulfurique, F. Rose a obtenu une masse solide formée de sesquichlorures de lutéo et de purpuréocobaltiaque, et une liqueur qui, traitée par l'acide chlorhydrique, lui a fourni un sel noir, le sesquichlorure $3AzH^3.Co^2Cl^3.2HO$, dichroïque, et le sesquichlorure roséocobaltique. On obtient, en effet, un mélange de ces trois sels, quand on précipite la solution primitive par trois fois son volume d'alcool absolu.

CHLORHYDRATE DE FUSCOBALTIAQUE GRENU.

Éq... $Co^3O^3Cl.AzH^3 + 5HO$.
At... $Co^3O^3Cl^2.2AzH^3 + 5Aq$.

Quand on fait bouillir avec de l'ammoniaque une dissolution de chlorhydrate de cobalt ammoniacal qui a été exposée pendant deux ou trois mois à l'air, il se sépare du chlorhydrate de purpuréocobaltiaque, et si l'on prolonge l'ébullition avec un excès de sel ammoniac, du *chlorhydrate de fuscobaltiaque grenu* à l'état de sel noir cristallin. Il se dissout dans l'eau avec une coloration brune et précipite par le chlorhydrate d'ammoniaque. Les alcalis à froid mettent en liberté de l'ammoniaque et précipitent du sesquioxyde de cobalt; les acides le décomposent à l'ébullition avec dégagement de chlore; le nitrate d'argent précipite du chlorure d'argent (Fremy).

SULFATE DE FUSCOBALTIAQUE.

Éq... $Co^2O^3.2SO^3.4AzH^3 + 4HO$.
At... $Co^2O(SO^4)^2.8AzH^3 + 4Aq$.

M. Fremy a préparé ce sel de deux manières :

1° Il expose pendant quelques jours à l'air une solution ammoniacale de sulfate de sulfate de protoxyde de cobalt et la traite par quelques gouttes d'alcool.

2° Il fait passer du gaz ammoniac dans une solution de sulfate de cobalt, subissant l'action de l'air. Le liquide prend une teinte brun foncé, et aussitôt que l'ammoniaque est en excès, il se dépose un sel incristallisable ayant l'apparence d'une masse goudronneuse. Il est insoluble dans l'ammoniaque, mais il donne avec l'eau, des solutions brunes qui se décomposent en partie par l'ébullition. Sous l'influence de la chaleur, il perd de l'ammoniaque et de l'oxygène, et laisse un résidu de sulfate de protoxyde.

Gentele a décrit une substance à laquelle il assigne la formule : $3Co^2O^3.4SO^3 6AzH^3 + 18HO$, mais dont l'analyse correspond plutôt à la formule :

$$2(Co^2O^3.4SO^3)4AzH^3 + 9HO.$$

Il l'obtient en mélangeant des solutions concentrées de sulfate de cobalt et d'ammoniaque. La solution d'abord jaune clair, passe au jaune et laisse apparaître à sa surface des petits cristaux en fer de lance, rouge brun d'abord, puis pourprés, d'apparence rectangulaire, insolubles dans l'eau, peu solubles dans les acides. Quand on les met en suspension dans l'eau, l'hydrogène sulfuré les décompose lentement, les alcalis les décomposent plus rapidement, et dégagent un gaz qui ne semble pas être de l'oxygène.

AZOTATE DE FUSCOBALTIAQUE GRENU.

Éq... $Co^2O^3.2AzO^5.4AzH^3 + 3HO$.
At... $Co^2O(AzO^3)^2.8AzH^3 + 3Aq$.

On sature de nitrate d'ammoniaque une solution de nitrate de protoxyde de cobalt exposée pendant deux ou trois mois à l'air et on fait bouillir jusqu'à ce qu'il se sépare des grains bruns qui ont toutes les propriétés des sels de fuscobaltiaque (Fremy).

AZOTATE DE FUSCOBALTIAQUE.

On évapore à siccité la solution d'azotate ammoniacobaltique, on dissout le résidu dans l'eau et on précipite par l'alcool, ou on décompose par l'eau l'azotate d'oxycobaltiaque et on précipite par l'alcool le liquide brun qui a pris naissance à l'air.

Ce corps est brun, incristallisable, et, quand on le chauffe, il se décompose avec explosion (Fremy).

SELS OCTAMINIQUES PURPURÉO ET ROSÉOCOBALTIQUES.

Ces sels ont été découverts par Vortmann. Leur formule en atomes exprime qu'ils contiennent 8 molécules d'ammoniaque, ce qui correspond à 4 équivalents.

Ils forment une série isomère des sels fuscobaltiques. Cette nouvelle série se divise elle-même en deux sous-séries : celle des sels d'octamine purpuréocobaltique et celle des sels d'octamine roséocobaltique. C'est la même division que pour les sels de la série suivante à 5 équivalents d'ammoniaque. Il existe, en effet, les mêmes relations entre les sels de Vortmann qu'entre les sels roséo et purpuréocobaltiques proprement dits, sous le rapport de l'eau qu'ils contiennent.

Ils se forment quand on traite par l'acide chlorhydrique une dissolution ammoniacale de carbonate de cobalt oxydée et concentrée par l'évaporation et, suivant qu'on opère à chaud ou à froid, on obtient les sels violets ou purpuréo, ou les sels rouges ou roséo.

Pour passer à la série verte fuscobaltique, il suffit de dissoudre le chlorure dans l'acide sulfurique concentré, d'additionner la dissolution d'acide chlorhydrique et d'abandonner à la cristallisation. Il se dépose des aiguilles vertes de chlorure de praséo. Le passage inverse peut s'effectuer avec autant de facilité, en chauffant le praséosel avec l'acide chlorhydrique.

CHLORURE OCTAMINE PURPURÉOCOBALTIQUE.

Éq... $Co^2Cl^3.4AzH^3.2HO$.
At... $CoCl^6.8AzH^3.2HO^2$.

On le prépare en sursaturant une solution ammoniacale de carbonate de cobalt oxydée et concentrée par l'acide chlorhydrique, en la chauffant au bain-marie et en la laissant reposer pendant vingt-quatre heures. On lave à l'alcool le dépôt cristallin et on le dessèche à 110 degrés. On redissout dans l'eau froide et on précipite de nouveau par HCl, pour enlever le chlorure purpuréocobaltique.

Ce sel se présente en petits octaèdres de couleur violette solubles dans l'eau et précipitables en partie par HCl, avec lequel ils donnent une solution bleue. Il ne change pas de poids à 120 degrés et à plus haute température il perd AzH^3,AzH^3HCl et HO.

Il contient de l'oxygène uni à l'hydrogène et non au cobalt, et renferme ainsi les éléments de l'eau à l'état d'eau de constitution, tandis que le chlorure praséocobaltique de Fr. Rose avec lequel il est isomère contient 2 équivalents d'eau de cristallisation qu'il perd à 210 degrés.

Il est facile de transformer ces deux sels l'un dans l'autre ; il suffit de chauffer le chlorure praséo avec HCl étendu de son volume d'eau et de laisser refroidir

pour obtenir une solution violette de chlorure octamine. Inversement ce dernier dissous dans SO^3HO concentré, puis additionné de HCl, donne des aiguilles vertes de chlorure praséo.

CHLORURE OCTAMINE ROSÉOCOBALTIQUE.

Éq... $Co^2Cl^3.4AzH^3.2HO + 2HO$.
At... $Co^2Cl^6.8AzH^3.2HO + 2Aq$.

On l'obtient à l'état de précipité rouge vif en précipitant à froid la solution ammoniacale de carbonate de cobalt oxydée et concentrée. Il renferme ordinairement un peu de sel roséocobaltique, en sorte que son analyse indique toujours un excès de AzH^3. Il perd 2HO de cristallisation à 110 degrés et se transforme en chlorure octamine purpuréocobaltique.

SULFATE OCTAMINE COBALTIQUE ROUGE.

Éq... $Co^2O^3.3SO^3.(4AzH^3) + 6HO$.
At... $Co^2(SO^4)^3.8AzH^3 + 6Aq$.

Il se sépare sous la forme de petites aiguilles rouge vif, quand on ajoute SO^3,HO étendu et de l'alcool à la solution ammoniacale de carbonate de cobalt. Séché à 210 degrés, il se transforme en sel violet.

SULFATE OCTAMINE COBALTIQUE VIOLET.

Éq... $Co^2O^3.3SO^3(4AzH^3) + 4HO$.
At... $Co^2(SO^4)^3.8AzH^3 + 4Aq$.

C'est ce sel qu'on obtient quand on effectue à chaud la précipitation précédente opérée au moyen de l'acide sulfurique seul ou en présence de l'alcool. Dans ce cas, il se sépare un sel sirupeux violet qui cristallise par refroidissement. Sa solution aqueuse est de couleur violette.

CARBONATE ACIDE OCTAMINE COBALTIQUE.

Éq... $Co^2O^3,4CO^2(4AzH^3) + 2HO$.
At... $Co^2O(CO^3)^3CO^2.8AzH^3 + 2H^2O$.

Il est contenu dans la solution ammoniacale qui a fourni les sels précédents. L'addition d'alcool à la liqueur détermine sa séparation au bout de quelques jours. Pour le séparer des autres carbonates, on le lave à l'eau. Il cristallise en longs prismes d'un rouge cramoisi et se dissout difficilement dans l'eau, avec une couleur rouge-cerise.

CARBONATE NEUTRE.

Éq... $Co^2O^3.3CO^2(4AzH^3) + 3HO$.
At... $Co^2(CO^3)^3 8AzH^3 + 3H^2O$.

Il se dépose des eaux mères du sel précédent par l'addition d'une plus grande quantité d'alcool ; il se sépare en lamelles rhombiques d'un rouge violet.

COMBINAISON DE CARBONATE ET DE SULFATE OCTAMINE COBALTIQUE.

Éq... $Co^2O^3.SO^3.2CO^2(4AzH^3) + 3HO$.
At... $Co^2(SO^4)(CO^3)^2 8AzH^3 + 3H^2O$.

Ce sel mixte s'obtient quand le carbonate de cobalt qui a servi à préparer la solution ammoniacale a été obtenu à l'aide du sulfate de cobalt, et qu'il est mélangé par suite de sulfate basique. Il se présente en lamelles d'un rouge cuivré.

SELS CROCÉOCOBALTIQUES DE GIBBS.

Gibbs a obtenu sous forme de sulfate la base de ces sels, en opérant de la manière suivante : on abandonne pendant un jour à l'air une solution de sulfate de cobalt additionnée d'ammoniaque et de nitrite de potasse. L'oxygène de l'air est absorbé et il se forme de beaux cristaux jaunes, et bientôt après de l'hydrate de sesquioxyde de cobalt. On dissout à l'ébullition le précipité avec de l'acide sulfurique étendu, et la solution obtenue laisse déposer des cristaux quadratiques, anhydres, peu solubles dans l'eau bouillante, plus solubles dans les acides étendus.

SELS A CINQ ÉQUIVALENTS D'AMMONIAQUE.

M. Fremy a décrit sous le nom de sels de roséocobaltiaque des sels d'une couleur rouge ou pourpre contenant 5 équivalents d'ammoniaque. Ces sels furent aussi étudiés à la même époque par Claudet et par Genth.

Parmi ces sels, les uns sont anhydres, les autres contiennent de l'eau faisant partie de leur constitution. Pour les distinguer, Gibbs et Genth ont nommé les premiers sels purpuréocobaltiques, les seconds sels roséocobaltiques.

Les sels roséocobaltiques se forment surtout à basse température et se détruisent tous à 100 degrés, en fournissant le sel purpuréocobaltique correspondant.

Nous décrirons en premier lieu les sels purpuréocobaltiques avec les nombreux dérivés auxquels la plupart d'entre eux donnent naissance, et nous rangerons dans une série spéciale les sels roséocobaltiques.

SELS PURPURÉOCOBALTIQUES.

Ils se forment :

1° Dans l'ébullition des sels roséocobaltiques et dans des solutions où ces sels se sont formés, avec les acides forts.

Les solutions ammoniacales de cobalt ayant subi une oxydation, soit sous l'influence de l'air, soit sous l'influence d'agents oxydants, contiennent des composés à 5 équivalents d'ammoniaque. A basse température on obtient un sel roséocobaltique, à l'ébullition un sel purpuréocobaltique.

2° Ils se produisent dans l'action des acides sur les sels à 4 équivalents et à 6 équivalents d'ammoniaque.

Ils sont d'un beau violet tirant sur le pourpre, d'une couleur foncée, très différente de la couleur claire des roséosels. Ils sont un peu plus solubles dans l'eau que ceux-ci, et se décomposent sous l'influence de la chaleur ; ils sont tous réduits à l'état de perchlorure de cobalt quand on les fait bouillir avec l'acide chlorhydrique.

Les alcalis demeurent sans action sur eux à froid, mais à chaud ils précipitent de l'hydrate de sesquioxyde de cobalt (Gibbs et Genth).

Le chlorure, bromure, iodure, sulfate et nitrate purpuréocobaltiques donnent des dérivés avec les acides par la substitution de 2 équivalents d'acide à 2 équivalents de chlore, brome, iode, acide sulfurique ou azotique ; le troisième équivalent de l'acide primitif n'étant pas déplacé et semblant plus intimement uni au cobalt (Krok, Jörgensen).

Les sels xantho et flavocobaltiques, dont on a fait une classe spéciale, se rapportent à cette série, si on les envisage comme des dérivés du nitrite purpuréocobaltique, composé qui n'a pas encore été obtenu. Dans les sels xanthocobaltiques 1 seul équivalent d'acide nitreux demeure uni au cobalt ; dans les sels flavocobaltiques 2 équivalents jouent ce même rôle.

HYDRATE PURPURÉOCOBALTIQUE.

Éq... $Co^2O^3(HO)^3.5AzH^3$.
At... $Co^2(OH)^6 10AzH^3$.

On ne le connaît qu'en dissolution. On l'obtient soit en décomposant le chlorure purpuréocobaltique par l'oxyde d'argent, soit en traitant une dissolution froide du sulfate par l'eau de baryte. Ce dernier procédé est préférable (Fremy).

La dissolution de cet hydrate forme une liqueur rouge ayant une réaction et une saveur alcalines. Il est peu stable et s'unit à l'acide carbonique de l'air pour former un carbonate (Gibbs et Genth).

CHLORURE PURPURÉOCOBALTIQUE OU CHLORHYDRATE DE ROSÉOCOBALTIAQUE (Fremy).

Éq... $Co^2Cl^3.5AzH^3$.
At... $Co^2Cl^6 10AzH^3$.

Il a été observé à la même époque, par MM. Fremy et Déhérain, par Genth et par Claudet.

On le prépare par les procédés suivants :

1° On abandonne une solution ammoniacale de cobalt au contact de l'air pendant deux ou trois jours et on fait bouillir la liqueur jaune avec du chlorhydrate d'ammoniaque (Fremy).

On peut modifier ce procédé en précipitant par l'acide chlorhydrique la solution ammoniacale oxydée, et faisant cristalliser la poudre rouge carmin ainsi obtenue, dans une grande quantité d'eau acidulée par l'acide chlorhydrique (Gibbs et Genth).

On l'a même obtenu en partant du speiss de cobalt, qu'on traite par le flux noir, puis par l'eau régale pour le débarrasser de l'arsenic et du fer, on soumet le produit à l'oxydation en présence de l'ammoniaque et du chlorhydrate d'ammoniaque et l'on précipite par l'acide chlorhydrique (de Witt).

2° On peut hâter l'oxydation au moyen des oxydants. C'est ainsi que M. Terreil, pour précipiter le cobalt en solution ammoniacale, a employé le permanganate de potasse et l'hypochlorite de soude.

Mills dissout 5 parties de chlorure de cobalt cristallisé et 5 parties de sel ammoniac dans 100 parties d'eau, il ajoute en refroidissant 22 parties d'ammoniaque concentrée et 2 parties de chlorure de chaux, il abandonne pendant vingt heures à l'air, et fait bouillir avec un excès d'acide chlorhydrique concentré. Les eaux mères sont utilisées pour la précipitation dans une nouvelle opération.

3° On fait bouillir le chlorhydrate de fuscobaltiaque ou un sel dé peroxyde de cobalt ammoniacal avec le sel ammoniac.

Le chlorhydrate purpuréocobaltique se forme aussi d'une manière générale par l'action de l'acide chlorhydrique sur les sels d'oxy, de lutéo et de fuscobaltiaque. Avec ces derniers, il y a dégagement de chlore et formation de chlorure de cobalt (Fremy).

Leur ébullition avec le chlorhydrate d'ammoniaque donnerait aussi du chlorhydrate de lutéocobaltiaque (Schiff).

4° On peut aussi faire bouillir le nitrate de roséocobaltiaque ou le nitrate de xanthocobaltique avec l'acide chlorhydrique. Les sulfates de ces bases donnent un précipité qui contient ordinairement de l'acide sulfurique (Gibbs et Genth).

5° On agite fortement pendant quelques instants avec de l'ammoniaque concentrée du nitrate de protoxyde de cobalt en solution convenablement concentrée, et, lorsque le liquide devenu brun s'est éclairci, on ajoute quelques gouttes

de bleu d'indigo pur et on porte à l'ébullition pendant trente ou quarante minutes pour chasser l'ammoniaque. Le liquide exposé à l'air devient rouge violet ou rouge vineux, et, quand on le sature d'acide chlorhydrique concentré, il donne un précipité de chlorhydrate de purpuréocobaltiaque.

Dans cette préparation l'indigo décompose l'eau en s'emparant de l'hydrogène, en sorte que le protoxyde de cobalt est oxydé aux dépens de l'eau (Braun).

6° Le chlorhydrate de fuscobaltiaque de Fremy, et le chlorhydrate de lutéocobaltiaque réagissent l'un sur l'autre, quand on les chauffe en présence de l'ammoniaque, en donnant du chlorhydrate et de l'oxyde libre de roséocobaltiaque, ce qu'on peut représenter par l'équation :

$$3(Co^2OCl^2.4AzH^3) + 2(Co^2Cl^3.6AzH^3) + 2AzH^3 = 4(Co^2Cl^3.4AzH^3) + CO^2O^3.4Co^2O^3.$$

On obtient cette réaction en chauffant en tubes scellés pendant plusieurs jours sur un bain de sable (Braun).

7° Quand on évapore en présence de l'acide chlorhydrique une solution d'hydrate de purpuréocobaltiaque, ou l'hydrate de roséocobaltiaque, ces hydrates se transforment en chlorure roséocobaltique anhydre. Tous les oxydants déterminent la précipitation de ce sel dans les liqueurs concentrées avant même que l'ammoniaque soit complètement évaporée (Schiff, Geuther).

On l'obtient encore par l'action de l'acide chlorhydrique et du chlorhydrate d'ammoniaque sur l'iodosulfate de roséocobaltiaque (Krok).

Propriétés. — Il se présente sous la forme d'un prisme quadratique surmonté d'une pyramide, dont l'angle des axes = 114° 8′ et l'angle polaire = 107° 12′. Il est par suite isomorphe avec le sulfate de roséocobaltiaque (Dana).

Les différents auteurs l'ont obtenu avec des nuances variant du rouge carmin au rouge fleur de pêche et au noir, rouge rubis, rouge violet, rouge pourpre. Il est dichroïque, son poids spécifique = 1,802 à 23 degrés. Il est soluble dans 287 parties d'eau à 19°,2, et dans 255 parties à 11°,5 (F. Rose), dans 244 parties à 15°,5 (Claudet), il est plus facilement soluble à chaud et communique une couleur rouge foncé à la solution. Il est complètement insoluble dans l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, ou contenant du sel ammoniac (Fremy). D'après Gibbs et Genth, il se dissoudrait sans décomposition dans l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique ou d'acide acétique.

Ses solutions aqueuses se décomposent à l'ébullition, en donnant un dépôt brun, qui paraît être de l'hydrate d'oxyde intermédiaire de cobalt mélangé d'un peu d'azoture de cobalt. Les alcalis ainsi que l'hydrate de baryte le décomposent en dégageant de l'ammoniaque à l'ébullition. L'acide chlorhydrique, les solutions saturées de sel ammoniac, ou de sel marin, l'alcool le précipitent de ses solutions aqueuses.

A l'ébullition, l'acide nitrique le transforme partiellement en nitrate, l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique concentrés le décomposent, mais l'acide chlorhydrique agit très lentement.

Chauffé au rouge, il donne de l'ammoniaque, du chlorhydrate d'ammoniaque, du chlorure de cobalt, et un peu d'azote est mis en liberté :

$$3 (Co^2Cl^3.5AzH^3) = 6 CoCl + 3 AzH^4Cl + 11 AzH^3 + Az.$$

Künzel a recueilli dans une atmosphère d'acide carbonique 1,92 pour 100 d'azote et F. Rose, 1,84 pour 100 dans le vide (quantité calculée = 1,84 pour 100). Il se produit en outre du cobalt métallique.

Au creuset ouvert, il se forme parfois du cobalt métallique et, quand l'accès de l'air est assez considérable, des octaèdres noirs d'oxyde magnétique de cobalt. Mais dans cette opération, il se sublime principalement des houppes bleues de chlorure de cobalt.

Entre 200 et 300 degrés, des produits moins riches en ammoniaque semblent se former ; on ne peut les séparer du chlorhydrate non décomposé (Braun).

Au rouge dans un courant d'hydrogène, il reste du cobalt pur.

Les vapeurs nitreuses le transforment en nitrate de xanthocobaltiaque. La dissolution d'acide sulfureux donne un précipité brun orangé et, quand on l'emploie en excès et à l'ébullition, un sel de protoxyde de cobalt. Avec l'acide sulfurique, il se forme du sulfate acide de purpuréocobaltiaque. Le zinc, même par une ébullition prolongée, ne réduit pas la solution acide ; il est de même de l'acide formique et de l'acide oxalique.

Les chlorures d'étain, de platine, de palladium, de mercure, d'étain et de plusieurs autres métaux donnent des sels doubles (Gibbs et Genth).

Les sels d'argent forment du chlorure d'argent qui demeure en dissolution dans un excès du chlorhydrate de roséocobaltiaque, avec lequel il forme un sel double, mais il se précipite complètement par une ébullition prolongée (Fremy).

Le ferrocyanure de potassium détermine dans une solution pure un précipité jaune qui devient brun-chocolat, le ferricyanure et le cobalticyanure de potassium des précipités rouges et cristallins.

L'oxalate d'ammoniaque donne de belles aiguilles rouge pourpre d'oxalate de purpuréocobaltiaque ;

Le pyrophosphate de soude, un précipité lilas soluble dans un excès de réactif ;

Le chromate neutre de potasse, un précipité jaune ;

Le bichromate, des houppes jaune orangé.

Le chlorure d'or précipite le chlorhydrate non transformé.

Le chlorure de platine donne des cristaux en houppes de couleur brune, ou un précipité à reflets soyeux.

L'acide sulfhydrique précipite le cobalt à l'état de bisulfure ; le sulfhydrate d'ammoniaque donne un précipité noir ;

Le chlorure de mercure, des aiguilles rouges facilement décomposables ;

Le chlorure d'étain, des aiguilles couleur fleur de pêcher à éclat soyeux ;

Le molybdate d'ammoniaque, de même ; le picrate d'ammoniaque, un beau précipité jaune.

Les carbonates alcalins, le bromure et l'iodure de potassium ne donnent pas de précipité.

L'amalgame de sodium donne un dégagement d'hydrogène et décolore le liquide en produisant un dépôt de mercure.

Le zinc en présence d'une quantité suffisante d'acide chlorhydrique réagissant sur le chlorhydrate solide détermine un échauffement et un vif dégagement gazeux, tandis qu'il se dépose du cobalt en poudre.

Ce sel fut d'abord considéré comme un composé du protoxyde de cobalt par Genth et par Claudet. M. Fremy en a donné la formule actuelle avec équivalent d'eau. Les recherches de Rogojski, Grégory, Künzel, Gibbs et Genth ont montré qu'il est anhydre.

Dérivés par substitution du chlorure purpuréocobaltique ou sels chloropurpuréocobaltiques.

SULFATE ACIDE CHLOROPURPURÉOCOBALTIQUE.

Éq... $Co^2Cl.5AzH^3(S^2O^8H)^3[Co^2Cl.5AzH^5]$.
At... $Co^2Cl^3.10AzH^3(SO^4H)^6[Co^2Cl^2.10AzH^3]$.

Ce corps sert de point de départ à toute la série.

On traite à froid 1 équivalent de chlorure purpuréocobaltique par 12 équivalents d'acide sulfurique concentré ; quand il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique, on ajoute de l'eau (huit fois le poids du chlorure) et l'on porte à 70 degrés. La dissolution est complète et la liqueur filtrée laisse déposer par refroidissement des prismes d'un rouge violet foncé, longs de plusieurs centimètres, qu'on lave à l'alcool après les avoir séchés à la trompe. Ils ne perdent pas de leur poids à 100 degrés. Ce sel se dissout à froid dans SO^3,HO sans dégagement de HCl. La solution aqueuse n'est pas précipitée à froid par le nitrate d'argent, elle l'est partiellement à chaud. L'eau décompose rapidement les cristaux et ceux-ci se dissolvent à chaud plus facilement que le sulfate neutre. La solution est très acide, elle n'est pas précipitée par l'oxalate d'ammoniaque, mais par l'acide fluosilicique et par le chlorure de platine. L'acide chlorhydrique étendu précipite immédiatement le chlorure purpuréocobaltique.

Tous les sels solubles de la série présentent ces mêmes réactions (Jörgensen).

SULFATE NEUTRE HYDRATÉ.

Éq... $Co^2O^2Cl.2SO^3.5AzH^3 + 4HO$.
At... $Co^2Cl^2(SO^4)^2.10AzH^3 + 4Aq$.

On n'emploie que la moitié de l'acide sulfurique employé dans le cas précédent, en procédant du reste de la même façon. On obtient un mélange de cristaux pourpres du sel hydraté et de cristaux noirs du sel anhydre. Exposés à l'air sec, les premiers prennent une teinte lilas en s'effleurissant, tandis que les seconds ne changent pas d'aspect ; on peut alors les séparer mécaniquement.

Les cristaux qui se déposent ensuite par le refroidissement complet sont uniquement formés du sel hydraté ; ils appartiennent au système rhomboïdal, sont d'un rouge pourpre, brillants et s'effleurissent à l'air sec ou lorsqu'on les traite par l'eau chaude.

Ce sel se dissout dans 133 parties d'eau à 17°,3 ; il est assez soluble à chaud, mais il se décompose en partie en laissant déposer de l'hydrate de cobalt. Sa solution est neutre et précipite par l'oxalate d'ammoniaque.

Le *sel anhydre* forme des cristaux octaédriques noirs ou d'un brun pourpre foncé. Il se dissout plus lentement dans l'eau, mais dans la même proportion que le sel hydraté (Jörgensen).

AZOTATE CHLOROPURPURÉOCOBALTIQUE.

Éq... $Co^2O^2Cl.2AzO^5.5AzH^3$.
At... $Co^2Cl^2(AzO^3)^4.10AzH^3$.

Il se précipite sous forme d'octaèdres microscopiques d'un beau rouge violet, quand on ajoute un excès d'acide azotique à la solution du sulfate acide. Il est assez soluble dans l'eau bouillante, il se dissout dans 82 fois son poids d'eau froide.

Une ébullition prolongée le transforme en sel roséocobaltique (Jörgensen).

BROMURE CHLOROPURPURÉOCOBALTIQUE.

Éq... $Co^2ClBr^2.5AzH^3$.
At... $Co^2Cl^2Br^4.10AzH^3$.

On l'obtient en précipitant les sels précédents, sulfate ou azotate par le bromure de sodium. Il faut avoir soin de maintenir les solutions froides ou à une température inférieure à 50 ou 60 degrés, sans quoi il y a production de sels roséocobaltiques.

Cette préparation se fait plus commodément en versant une solution sulfurique du chlorure étendue et chaude, dans une dissolution d'acide bromhydrique, et en lavant le précipité à l'alcool.

Ce sel ressemble beaucoup au chlorure purpuréocobaltique; il forme des cristaux octaédriques un peu plus violacés. Il est plus soluble dans l'eau et exige 214 parties d'eau à 14 degrés pour se dissoudre (Jörgensen).

IODURE CHLOROPURPURÉOCOBALTIQUE.

Éq... $Co^2ClI^2.5AzH^3$.
At... $Co^2Cl^2I^4.10AzH^3$.

Même préparation que le précédent. Il forme des cristaux octaédriques microscopiques, plus foncés que le chlorure. Il est beaucoup plus soluble que le

chlorure et le bromure (il se dissout dans 54,4 parties d'eau à 15 degrés). On obtient un *periodure* en longues aiguilles brunes, à éclat métallique, quand on ajoute une solution d'iode dans l'acide iodhydrique à une solution du carbonate chloropurpuréocobaltique.

CHLOROMERCURATE PURPURÉOCOBALTIQUE.

$Co^2Cl^3.3(Hg^2Cl^2).5\,AzH^3$.

Ce sel a déjà été signalé par Claudet, Carstanjen et Gibbs. Ce dernier a fait connaître aussi un sel renfermant $2\,Hg^2Cl^2$ qui serait le sel normal. Jörgensen a traité le chlorure purpuréocobaltique par le chloromercurate de sodium Na^2HgCl^3, dans l'intention d'obtenir ce dernier sel, mais il n'a obtenu que le sel précédent.

BROMOMERCURATE PURPURÉOCOBALTIQUE.

En traitant par le bromomercurate de sodium une solution tiède de l'azotate, on obtient, plus ou moins rapidement, suivant le degré de concentration, de longues aiguilles, violettes, anhydres, rectangulaires. La composition de ce sel peut être représentée par la formule complexe :

$$Cl^2[Co^2.10\,AzH^3]\left\{\begin{matrix}(Hg^3Br^8)''\\ 6(HgBr^3)'\end{matrix}\right\}[Co^2.10\,AzH^3]Cl^2.$$

(Notation atomique) (Jörgensen.)

Dithionate, $Co^2Cl2\,(S^2O^6),5\,AzH^3$. — Aiguilles pointues ou longs prismes rectangulaires, violets, anhydres, obtenus par double décomposition. Contrairement à ce qui a lieu pour les hyposulfates en général, ce sel est très peu soluble.

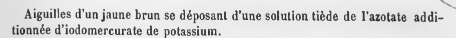
Hyposulfite, $Co^2Cl2(S^2O^3),5\,AzH^3$. — Cristaux orthorhombiques possédant les faces m et e^1, d'un rouge bleuâtre, anhydres, à peu près insolubles dans l'eau froide, obtenus par double décomposition.

Chromate neutre, $Co^2Cl2\,(CrO^4),5\,AzH^3$. — Poudre couleur chair, confusément cristalline, qui se précipite même dans des solutions très étendues.

Bichromate, $Co^2Cl2\,(Cr^2O^4),5\,AzH^3$. — Lamelles longues et étroites d'un jaune rougeâtre, plus solubles que le sel précédent. Par un contact prolongé avec leurs eaux mères, ces cristaux éprouvent une transformation dimorphique; ils se transforment en prismes courts, d'un rouge grenat, d'apparence orthorhombique, terminés par des pyramides.

IODOMERCURATE CHLOROPURPURÉOCOBALTIQUE.

Éq... $Co^2Cl2(HgI^3)^2.5AzH^3$.
At... $Co^2Cl^2(HgI^3)^4.10AzH^3$.



Aiguilles d'un jaune brun se déposant d'une solution tiède de l'azotate additionnée d'iodomercurate de potassium.

Iodomercurate, $Co^2,Cl2(HgI^2),5AzH^3$. — Se forme d'ordinaire en même temps que le sel précédent et surtout quand on a ajouté préalablement de l'iodure de potassium en excès à la solution de l'azotate. Il se dépose après un certain temps en grandes lames irrégulières, brunes et brillantes. Il est peu soluble dans l'eau.

Bromoplatinate, $Co^2Cl2(PtBr^3),5AzH^3$. — Précipité jaune brun formé de tables rectangulaires microscopiques, très peu solubles dans l'eau. Il correspond au chloroplatinate déjà décrit par Gibbs et Geuth.

Fluosilicate, $Co^2Cl2(SiFl^3),5AzH^3$. — On l'obtient, ainsi que Gibbs l'a déjà indiqué, en versant une solution chaude de chlorure purpuréocobaltique, ou d'un autre sel chloropurpuréocobaltique, dans un excès d'acide fluosilicique. Il forme des lamelles rhomboïdales, d'un angle de 106 degrés. Ces lamelles sont d'un violet rouge, à éclat adamantin, et dichroïques (Jörgensen).

CARBONATE CHLOROPURPURÉOCOBALTIQUE.

Pour l'obtenir, on traite le chlorure purpuréocobaltique, en excès, avec du carbonate d'argent humide et de l'eau, et on filtre aussitôt après avoir broyé le mélange. La solution rouge-cerise obtenue de la sorte présente tous les caractères des sels chloropurpuréocobaltiques, néanmoins elle est très altérable et acquiert, au bout d'un certain temps, les caractères des sels roséocolbatiques. Si l'on y ajoute, aussitôt après sa préparation, de l'alcool, jusqu'à ce qu'il se produise un trouble, elle laisse déposer lentement de longues lames brillantes, violettes, qui constituent le chlorocarbonate, renfermant 9 équivalents d'eau, qui s'effleurissent à l'air. En dissolvant dans l'eau le sel effleuri et en ajoutant de l'alcool, on obtient un précipité cristallin violet foncé ne renfermant que 1 équivalent d'eau.

Le précipité produit par l'alcool dans la solution aqueuse du carbonate disparaît lorsqu'on y fait passer un courant d'acide carbonique, il paraît donc exister un carbonate acide plus soluble que le sel neutre.

Le *carbonate chlororoséocobaltique* se forme toujours, quand le contact avec le carbonate d'argent est prolongé.

OXALATE CHLOROPURPURÉOCOBALTIQUE.

Éq... $Co^2Cl2(C^4O^8).5AzH^3$.
At... $Co^2Cl^2(C^2O^4).10AzH^3$.

Ce sel cristallise en prismes rectangulaires, groupés en faisceaux. Il a été obtenu par Gibbs et Genth qui avait méconnu la présence du chlore.

TARTRATE ACIDE CHLOROPURPURÉOCOBALTIQUE.

Éq... $Co^2Cl2(C^8H^{10}O^{12}).5AzH^3 + 5HO$.
At... $Co^2Cl^2(C^4H^{10}O^6)^2.10AzH^3 + 5Aq$.

On le prépare au moyen du carbonate et de l'acide tartrique, ou au moyen du chlore et du tartrate d'argent. La solution additionnée d'alcool abandonne le tartrate acide en longues aiguilles brillantes, rouge violet, assez solubles dans l'eau. Les cristaux perdent leurs 5 équivalents d'eau à 100 degrés.

PYROPHOSPHATES.

Sel acide, $Co^2Cl2(PO^52HO),5AzH^3$. — S'obtient en ajoutant de l'acide pyrophosphorique à la solution de l'azotate. Par addition d'alcool à la solution aqueuse, le sel cristallise lentement en aiguilles violettes brillantes, souvent groupées en feuilles de fougère.

Sel normal, $Co^2ClO^2(PO),5AzH^3 + xHO$. — Aiguilles déliées, solubles dans l'eau, obtenues en employant le pyrophosphate de sodium.

PHOSPHOMOLYBDATES CHLOROPURPURÉOCOBALTIQUES.

Sel acide, $Co^2Cl,5AzH^3(5MoO^3,PO^3H^2)$. — Précipité cristallin à peu près insoluble dans l'eau, se formant par addition d'une solution d'acide molybdique dans l'acide phosphorique à une solution de chlorure purpuréocobaltique.

Sel double ammoniacal, $Co^2Cl,5AzH^3,5MoO^3,PO^8AzH^4$. — Il s'obtient au moyen d'une solution de diphosphopentamolybdate d'ammoniaque.

Manganifluorure chloropurpuréocobaltique. — Le mélange des solutions de fluorure manganique et de chlorure purpuréocobaltique forme un dépôt cristallin. Ce dépôt, lavé à l'acide fluorhydrique faible et séché à l'abri de l'air et de la lumière, constitue des lamelles rectangulaires qui se détruisent sous l'influence de l'acide chlorhydrique en régénérant le chlorure purpuréocobaltique. La composition de ce sel n'a pu être établie avec certitude (Christensen).

BROMHYDRATE DE ROSÉOCOBALTIAQUE OU BROMURE PURPURÉOCOBALTIQUE.

Éq... $Co^2Br^3.5AzH^3$.
At... $Co^2Br^6.10AzH^3$.

On fait une dissolution de carbonate de cobalt dans un excès de HBr, on sature par AzH^3 la solution filtrée, et on la soumet à l'action d'un courant d'air, jusqu'à ce que le précipité cristallin produit se soit redissous. On filtre alors, on sursature la solution par HBr et on chauffe au bain-marie. La majeure partie du bromure purpuréocobaltique se dépose alors. L'eau mère filtrée laisse ensuite déposer par le refroidissement du bromure lutéocobaltique.

Poudre cristalline d'un violet bleu formée d'octaèdres microscopiques, cristallisant dans l'eau bouillante, additionnée de HBr, en octaèdres plus volumineux, presque noirs, dont la densité est 2,483.

Il est beaucoup moins soluble que le chlorure chloré et exige 530 parties d'eau froide pour se dissoudre. Les bromures alcalins et l'acide bromhydrique libre le rendent insoluble.

L'acide nitrique détermine la précipitation d'un bromonitrate cristallin, et l'acide chlorhydrique étendu de 2 volumes d'eau, celle d'un bromochlorure également cristallin. Dans les deux cas, la précipitation est complète.

Avec l'iodure de potassium en solution concentrée, il se précipite du bromoiodure généralement en petits cristaux prismatiques.

L'oxyde d'argent convertit immédiatement ce sel en hydrate roséocobaltique (Jörgensen).

La précipitation de ce composé ainsi que celle de l'iodure correspondant, au moyen du carbonate de cobalt, avait déjà été indiquée par Claudet, qui avait également reconnu l'isomorphisme de ces composés avec le chlorure.

DÉRIVÉS DU BROMURE PURPURÉOCOBALTIQUE.

Chlorure bromopurpuréocobaltique, $Co^2Br,Cl^2(5AzH^3)$. — C'est un précipité formé d'octaèdres microscopiques, il est plus soluble dans l'eau pure que le bromure bromé, mais il est insoluble dans HCl étendu.

Le *chloromercurate* $Co^2Br(Hg^3Cl^4)^2,5AzH^3$ se présente en aiguilles violettes, anhydres, se déposant quand on verse une solution tiède de bromonitrate dans du chloromercurate de sodium.

Le *bromomercurate* est cristallisé en longues aiguilles lilas.

Le *chloroplatinate*, $Co^2Br(PtCl^3)^2,5AzH^3$, précipité rouge cristallin, un peu soluble dans l'eau froide.

Le *fluosilicate* se précipite en petites tables rhombiques d'un violet foncé, très peu solubles dans l'eau.

Azotate bromopurpuréocobaltique. — On dissout à la température de 40 degrés dans l'eau additionnée de quelques gouttes d'acide sulfurique du bromure purpuréocobaltique et on laisse tomber dans la solution de l'acide azotique étendu de son volume d'eau. L'azotate se dépose par refroidissement sous la forme d'une poudre cristalline violette. Il est un peu soluble dans l'eau froide, insoluble en présence de l'acide azotique.

Sulfates bromopurpuréocobaltiques. — Ils sont assez difficiles à obtenir. Il existe un *sulfate acide* précipité aciculaire violet, un *sulfate neutre anhydre*, bleu violet, confusément cristallin, et un *sel hydraté* avec 6HO, formant des cristaux volumineux violets très efflorescents.

Iodure bromopurpuréocobaltique. — Quand on ajoute de l'iodure de potassium ioduré à la solution du sulfate acide, il se produit un précipité noir cristallin, brillant, formé de tables rectangulaires microscopiques, vert-olive par transparence et bleu indigo par réflexion. C'est un polyiodure renfermant 42 pour 100 d'iode.

L'*hyposulfate*, préparé à chaud par double décomposition, se dépose par le refroidissement en beaux prismes violets, anhydres, à peu près insolubles dans l'eau.

Le *chromate neutre* est une poudre microcristalline brune, insoluble dans l'eau.

L'*oxalate* se dépose en longues aiguilles violettes anhydres.

HYPOSULFATE PURPURÉOCOBALTIQUE.

Éq... $Co^2O^3.2S^2O^5.5AzH^3$.
At... $Co^2(S^2O^6)^3.10AzH^3$.

Une solution concentrée d'hyposulfate de protoxyde de cobalt, additionnée d'ammoniaque et chauffée, donne, outre un précipité vert, un liquide rouge, dans lequel il se forme par refroidissement des cristaux rouges. Quand on évapore cette solution, elle se trouble en laissant déposer de l'hydrate de sesquioxyde de cobalt; elle contient finalement de l'hyposulfate d'ammoniaque.

Les cristaux d'hyposulfate roséocobaltique sont des prismes rectangulaires rouges, qui deviennent bruns et mats. L'eau les décompose en précipitant des flocons verts formés de cobalt et d'hyposulfate et en retenant dans la dissolution rouge pâle, un peu de cobalt libre et de l'hyposulfate d'ammoniaque. L'acide chlorhydrique les dissout à froid en donnant un dégagement de chlore.

Rammelsberg, qui a préparé ce composé, le considère comme un hyposulfate basique de cobalt.

SULFATE PURPURÉOCOBALTIQUE ACIDE.

$Co^2O^3.4SO^3.5AzH^3 + 5HO$.

1° On ajoute de l'acide sulfurique concentré à du chlorure purpuréocobaltique de manière à former une pâte épaisse. La masse prend une belle couleur pourpre et se gonfle considérablement. Quand l'acide chlorhydrique s'est dégagé, on l'étend de deux fois son volume d'eau. Au bout de quelques heures, il se sépare de belles aiguilles rouge violet, ordinairement exemptes de chlore, que l'on lave rapidement avec une petite quantité d'eau froide et que l'on sèche entre des doubles de papier.

Les eaux mères par ébullition avec l'acide chlorhydrique régénèrent le chlorure purpuréocobaltique (Gibbs et Genth).

2° On traite le sulfate roséocobaltique par l'acide sulfurique concentré, de telle sorte que la masse prenne au bain-marie une consistance huileuse, on fait digérer pendant deux heures, on laisse refroidir, on étend d'un égal volume d'eau et on abandonne à la cristallisation.

Le sel ainsi obtenu est difficile à purifier. Si on le fait cristalliser dans une petite quantité d'eau chaude, ou si l'on neutralise par l'ammoniaque la solution acide, on obtient ordinairement le sulfate roséocobaltique.

3° On ajoute par petites portions 72 grammes d'acide sulfurique concentré à 20 grammes de chlorure purpuréocobaltique. Il se forme ainsi du sulfate chloropurpuréocobaltique. Ce sel est chauffé au bain-marie pendant quatre heures environ; quand il ne dégage plus d'acide chlorhydrique, on reprend par l'eau, et on évapore de nouveau au bain-marie, puis on abandonne pendant quelques jours à la cristallisation le résidu additionné de deux volumes d'eau. On lave les cristaux à l'alcool à 95 degrés et on sèche à l'air (Jörgensen).

Ce sel est cristallisé en lamelles rectangulaires brillantes d'un rouge violet, avec fluorescence chamois, ou en prismes rhombiques. Sur ces prismes, on observe les faces m, g^1, h^3, e^2 et la pyramide $b^1 b^{1/3} h^{1/2}$.

Angles : $mm = 106$ degrés; $mg^1 = 127$ degrés (126° 50′ à 127° 10′); $e^2e^2 = 122° 42′$; angle de la pyramide $b^1 b^{1/3} h^{1/2} = 67° 54′$ (Dana).

Ce sel est soluble dans 25 parties d'eau froide et possède un goût acide prononcé. D'après Jörgensen, il contiendrait 4 équivalents d'eau de cristallisation, et 1 équivalent d'eau de constitution. A la température de 100 degrés, il perd 3 équivalents d'eau, et un quatrième à 110 degrés.

Il fait effervescence avec les carbonates. Chauffé au bain-marie avec de l'acide chlorhydrique, il se transforme en chlorure purpuréocobaltique ; avec l'ammoniaque, il donne un sulfate roséocobaltique basique. Les acides nitrique, chlorhydrique et bromhydrique dilués ne donnent aucune réaction.

Un excès d'acide détermine la précipitation du nitrate, chlorure ou bromure.

L'iodure de potassium précipite de longues aiguilles orangées; le chlorure de platine, des aiguilles groupées en feuille de fougère; le chlorure d'or préci-

pite des prismes rouge-cinabre; le chloromercurate de sodium, des lamelles rectangulaires rouge-cinabre; le ferrocyanure de potassium, un précipité de lamelles dichroïques jaunes et violettes; le dichromate de potassium, un précipité d'aiguilles rouge foncé. Tous ces précipités ne se produisent qu'au bout de vingt-quatre heures (Jörgensen).

Le pyrophosphate de soude, le cobalticyanure de potassium, l'oxalate d'ammoniaque, l'acide hydrofluosilicique ne donnent pas de précipités. Le nitrate de baryte donne naissance à du sulfate qui reste partiellement dissous et se sépare par évaporation; il donne en outre un liquide rouge dont l'évaporation laisse du nitrate roséocobaltique. Les produits de décomposition sont du reste les mêmes que ceux des autres sels purpuréocobaltiques.

SULFATE NEUTRE PURPURÉOCOBALTIQUE.

Éq... $Co^2O^3.3SO^3.5AzH^3 + HO$.
At... $Co^2(SO^4)^3.10AzH^3 + Aq$.

On dissout 5 grammes de sulfate acide dans 200 grammes d'eau, puis on ajoute 400 centimètres cubes d'alcool à 95 pour 100 en agitant. Le nouveau sel se précipite bientôt en aiguilles d'un rouge violacé, dichroïques comme le sel acide (Jörgensen).

DÉRIVÉS DU SULFATE PURPURÉOCOBALTIQUE.

Bromure sulfatopurpuréocobaltique, $Co^2O^2 2SO^3Br.5AzH^3$. — On dissout 2 grammes de sulfate acide dans 60 centimètres cubes d'eau, puis on ajoute un mélange de 10 centimètres cubes d'acide bouillant à 126 degrés et 40 centimètres cubes d'eau. On agite et on précipite par l'alcool, il se précipite une poudre cristalline rouge violacé, formée d'aiguilles microscopiques ou de tables rectangulaires, présentant un dichroïsme violet et jaune (Jörgensen).

Nitrate sulfatopurpuréocobaltique, $Co^2O^3(AzO^5)2SO^3.5AzH^3$. — On ajoute 12gr,5 de nitrate d'ammoniaque pur et solide à une dissolution de 5 grammes de sulfate acide dans 125 centimètres cubes d'eau; ce sel se dépose bientôt en cristaux semblables au nitrate purpuréocobaltique. Il est un peu moins soluble que le sulfate dont il présente les réactions (Jörgensen).

NITRATE NITRATOPURPURÉOCOBALTIQUE OU AZOTATE DE ROSÉOCOBALTIAQUE DE M. FREMY.

Éq... $Co^2O^3.3AzO^5.5AzH^3$.
At... $Co^2(AzO^3)^6.10AzH^3$.

1° En exposant à l'air une solution ammoniacale de nitrate de protoxyde de cobalt, et en évaporant la solution dans le vide, après quelques jours d'exposi-

tion, on obtient de beaux petits cristaux rose rouge que l'on lave à l'eau froide (Fremy).

Ces cristaux de nitrate de roséocobaltiaque sont ordinairement accompagnés de nitrate de lutéocobaltiaque et de nitrate de peroxyde de cobalt et d'ammoniaque.

En présence de nitrate d'ammoniaque, ils se forment sans qu'il soit nécessaire de recourir à l'oxydation. Quand on traite la solution rouge foncé par l'acide nitrique froid, on obtient sous la forme d'un précipité rouge-brique le sel hydraté, et quand on emploie l'acide nitrique ou le nitrate d'ammoniaque à l'ébullition, le sel anhydre coloré en un beau rouge violet, mélangé d'un peu de nitrate de lutéocobaltiaque.

2° L'action de l'acide nitrique sur le nitrate de peroxyde de cobalt et d'ammoniaque détermine un dégagement lent d'azote et donne ce même composé (Fremy).

3° On peut aussi l'obtenir, soit en traitant le sulfate de roséocobaltiaque par le nitrate de baryte, soit en traitant le chlorhydrate par le nitrate d'argent.

Cette dernière méthode n'est pas avantageuse, parce que le chlorhydrate de roséocobaltiaque dissout du chlorure d'argent, pour former probablement un sel double qui se présenterait sous la forme de cristaux monocliniques rouge pourpre ou rouge-cerise à facettes nombreuses.

4° D'après Jörgensen, le procédé le plus avantageux est le suivant : On dissout du carbonate de cobalt dans la quantité d'acide nitrique dilué strictement nécessaire à la dissolution. On sature à chaud par l'ammoniaque, on porte à l'ébullition et on ajoute 1 équivalent d'iode par équivalent de cobalt. L'iode disparaît bientôt pour faire place à un précipité cristallin qui constitue un iodonitrate lutéocobaltique, tandis que la solution renferme un iodonitrate roséocobaltique. Le liquide filtré est additionné d'acide nitrique fumant jusqu'à ce qu'il se forme un précipité de nitrate roséocobaltique et ce précipité est chauffé pendant trois heures au bain-marie avec de l'acide nitrique fumant (Jörgensen).

Propriétés. — Ce sel forme des cristaux rouges en pyramides ou en octaèdres diversement nuancés suivant leur grosseur. Ils sont quadratiques et rappellent par leur forme principalement le zircon.

On observe la pyramide $b^{1/2}$ combinée aux prismes m et h^1, et le dioctaèdre $b^{1/2}b^{1/4}h^1$. Angle : $b^{1/2}b^{1/2} = 82° 40'$ (Dana).

Cette substance est dichroïque. Elle est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble cependant que le sulfate, elle se dissout dans 273 parties d'eau à 16 degrés ; elle se dissout mieux dans l'eau chaude, qui décompose rapidement les solutions qui ne sont pas acides. On constate à l'ébullition le dégagement d'ammoniaque et la séparation de l'oxyde de cobalt, tandis qu'il reste dans la solution du nitrate d'ammoniaque et un peu de nitrate de lutéocobaltiaque. Sous l'influence de la chaleur, elle fait explosion, dégage des vapeurs rutilantes et laisse comme résidu un oxyde noir.

L'ammoniaque la dissout en prenant une coloration pourprée ; on voit ordinairement reparaître par cristallisation le sel non transformé, mais parfois

aussi le sel hydraté. Si on fait passer des vapeurs nitreuses dans cette dissolution, on obtient du nitrate de xanthocobaltiaque. L'acide sulfureux fait naître un composé orangé qui contient de l'acide sulfureux et se réduit complètement en nitrate et en sulfate de protoxyde de cobalt et en nitrate d'ammoniaque.

Il donne des précipités quand on le traite par les acides dilués, l'acide chlorhydrique, bromhydrique, nitrique, par le chlorure et le bromure de platine, par l'hyposulfate de soude, le chromate neutre et le bichromate de potasse, le picrate de soude.

Mais il n'est pas précipité par l'acide sulfurique dilué, le chlorure double d'or et de potassium, le pyrophosphate et l'orthophosphate de soude, le sulfate de magnésie, l'acide fluosilicique, le bichlorure de mercure (Jörgensen).

DÉRIVÉS PAR SUBSTITUTION DU NITRATE PURPURÉOCOBALTIQUE OU SELS NITRATOPURPURÉOCOBALTIQUES.

Chlorure nitratopurpuréocobaltique, éq. $Co^2AzO^2,Cl^2,5AzH^3$; at. $Co^2(AzO^3)^2Cl^4.10AzH^3$. — Quand on verse une solution tiède de nitrate nitratopurpuréocobaltique dissous dans l'acide sulfurique, dans un excès d'acide chlorhydrique bien refroidi, il se sépare un précipité rouge violacé, insoluble dans l'acide chlorhydrique et dans l'alcool. On le purifie par des lavages à l'alcool. Ce corps constitue des petits cristaux octaédriques peu solubles dans l'eau froide, assez solubles dans l'eau chaude qui les altère. Il fournit des précipités avec l'hyposulfate de sodium, l'oxalate d'ammoniaque, l'acide fluosilicique, et l'iodure de potassium ioduré (Jörgensen).

Bromure nitratopurpuréocobaltique, éq. $CO^2.AzO^6.Br^2,5AzH^2$; at. $Co^2(AzO^3)^2Br^4.10AzH^3$. — Même préparation et mêmes propriétés que le précédent. Sa couleur est un peu plus violette que celle du chlorure.

Chloromercurate nitratopurpuréocobaltique, éq. $Co^2(AzO^6)(HgCl^2).5AzH$; at. $Co^2(AzO^3)^2(HgCl^2).10AzH^3$. — Précipité cristallin écarlate qui prend naissance par l'action du chlorure double de mercure et de sodium sur une solution saturée de chlorure nitratopurpuréocobaltique. On le purifie par des lavages à l'alcool. Il précipite par l'hyposulfate de sodium (J.).

Chloroplatinate nitratopurpuréocobaltique, éq. $Co^2AzO^6.PtCl^3,5AzH^3$; at. $Co^2(AzO^3)^2.4H^2Cl^6 10AzH^3$. — On le prépare en traitant le nitrate ou le chlorure par le chlorure de platine. C'est un précipité cristallin, insoluble dans l'eau froide, décomposable par HCl moyennement concentré, en chlorure de platine et chlorure nitratopurpuréocobaltique (J.).

Dithionate nitratopurpuréocobaltique, éq. $Co^2.AzO^2.2S^2O.5AzH^3 + 2HO$; at. $Co^2(AzO^3)^2.2S^2O^6 10AzH^3 + 2Aq$. — Précipité rouge formé d'aiguilles brillantes groupées en X, que l'on obtient aisément en traitant le nitrate ou le chlorure par l'hyposulfate de sodium. Il est peu soluble dans l'eau froide,

se décompose par l'eau chaude, les acides chlorhydrique et nitrique le transforment en chlorure et nitrate. Séché à l'air, il renferme 2 équivalents d'eau qu'il perd à 100 degrés (J.).

Sulfate nitratopurpuréocobaltique, éq. $Co^2O^3.AzO^5.2SO^3.5AzH^3 + 2HO$; at. $Co^2(AzO^3)^2 2SO^4.10AzH^3 + 2Aq$. — On l'obtient en traitant le chlorure par l'acide sulfurique dilué et en ajoutant un excès d'alcool. Il se forme un précipité rouge qu'on lave à l'alcool faible. Ce sel perd 2HO entre 135 et 140 degrés, comme les autres sels nitratopurpuréocobaltiques, il précipite par HCl dilué et par l'hyposulfate de sodium (J.).

Chromate nitratopurpuréocobaltique, éq. $Co^2O^3.Az^9.2CrO^3.5AzH^3$; at. $Co^2(AzO^3)^2.2CrO^4.10AzH^3$. — On précipite le nitrate par le chromate neutre de potasse. Il est insoluble dans l'eau froide et se présente en cristaux d'aspect octaédrique qui ne perdent pas d'eau à 100 degrés.

Le *dichromate* est un précipité cristallin orangé peu soluble dans l'eau froide et qui s'altère par le contact prolongé de l'eau (J.).

Diamine-cobalt-nitrite nitratopurpuréocobaltique, éq. $Co^2O^3.AzO^5.4AzO^3.5AzH^3.CO^2O^2.2AzH^3$; at. $Co^2(AzO^3)^2(AzO^2)^8.10AzH^3.CO^2.4AzH^3$. — Le sel d'Erdmann donne avec le nitrate nitratopurpuréocobaltique un précipité cristallin jaune orangé répondant à la formule ci-dessus. Il est décomposé lentement par le chlorhydrate et par le nitrate d'ammoniaque en chlorure ou en nitrate nitratopurpuréocobaltique et en diamine-cobalt-nitrite d'ammonium (J.).

Oxalate nitratopurpuréocobaltique, éq. $Co^2O^3.AzO^5.C^4O^6 5AzH^3$; at. $Co^2(AzO^3)2C^2O^4.10AzH^3$. — Longues aiguilles obtenues en traitant le chlorure nitratopurpuréocobaltique par l'oxalate d'ammoniaque (J.).

NITRATE DE SESQUIOXYDE PENTAMINECOBALTIQUE (KÜNZEL).

$$2Co^2O^3.5AzO^5.10AzH^3.$$

Ce composé semble se rapprocher des composés purpuréocobaltiques.

On laisse s'oxyder à l'air une solution ammoniacale de nitrate de protoxyde de cobalt jusqu'à ce qu'elle prenne une teinte vert-olive; on la traite alors par une solution de nitrate d'ammoniaque, la liqueur devient jaune intense et laisse déposer un précipité jaune cristallin, difficilement soluble dans l'eau froide, mais facilement dans l'eau chaude, et se décomposant lentement par l'ébullition. Il est soluble dans l'acide nitrique concentré froid, chauffé avec de l'acide sulfurique concentré, il dégage de l'acide nitreux, tandis que la solution prend une coloration rouge pourpre intense. La potasse fait dégager de l'ammoniaque et précipite un oxyde brun. Sous l'influence de la chaleur le sel fond et se décompose avec une vive explosion (Künzel).

Geuther et Braun admettent que ce composé contient 1 équivalent d'eau de constitution et que sa formule est :

$$Co^2O^3.Co^2O^2.HO.5\,AzO^5.10\,AzH^3.$$

AZOTITE PURPURÉOCOBALTIQUE ACIDE.

Éq... $Co^2O^3 3\,(AzO^3).Co^2O^3 3\,(AzO^3).5\,AzH^3 + HO.$
At... $Co^2(AzO^2)^6.Co^2(AzO^2)^6.10\,AzH^3 + H^2O.$

Ce composé, préparé par Sadtler, est considéré comme une combinaison de l'azotite purpuréocobaltique $Co^2O^3 3\,(AzO^3), 5\,AzH^3$, composé qui n'a pas été obtenu à l'état de liberté, avec le nitrate de cobalt.

Il se forme dans l'action de l'azotite sodocobaltique $NaO,Co^2O^3 6\,AzO^3 + HO$, sur le chlorure purpuréocobaltique. Il est beaucoup moins soluble dans l'eau que les sels lutéocobaltiques.

Il se présente en petits prismes microscopiques bien nets, appartenant au système clinorhombique ou en cristaux groupés en étoile, qui se rapprochent par leur couleur de celle des composés roséocobaltiques (Sadtler).

DÉRIVÉS PAR SUBSTITUTION DE L'AZOTITE PURPURÉOCOBALTIQUE, SELS XANTHOCOBALTIQUES ET FLAVOCOBALTIQUES.

L'azotite purpuréocobaltique neutre $Co^2O^3 3\,(AzO^3), 5\,AzH^3$ n'est pas connu, mais on a décrit sous le nom de *sels xanthocobaltiques* et de *sels flavocobaltiques* des sels qui peuvent être considérés comme des dérivés d'un pareil composé.

Dans les sels xanthocobaltiques, 1 équivalent d'acide azoteux est permanent et paraît lié à la base comme le chlore dans les composés chloropurpuréocobaltiques.

Dans les sels flavocobaltiques deux équivalents d'acide azoteux jouent ce même rôle.

Ces sels ont été découverts par Gibbs et Genth.

Ils s'obtiennent directement en faisant réagir l'acide nitreux, soit à l'état libre, soit à l'état de nitrite alcalin sur les sels de cobalt en solution ammoniacale.

SELS XANTHOCOBALTIQUES,

OU SELS MONONITROSOPURPURÉOCOBALTIQUES.

On les prépare en faisant passer du gaz nitreux, obtenu par l'action de l'acide nitrique sur l'empois d'amidon, dans une dissolution ammoniacale d'un

sel de cobalt; si c'est un sel roséo ou purpuréocobaltique, la solution peut être acide, neutre ou ammoniacale. Il se forme dans cette circonstance une quantité considérable de carbonate d'ammoniaque, la liqueur devient rouge brun foncé, et il se dépose un sel cristallin xanthocobaltique.

Ces sels sont plus solubles que les sels correspondants roséo, purpuréo ou lutéocobaltiques, aussi bien dans l'eau froide que dans l'eau chaude. Ils ont une couleur jaune brun foncé. A l'ébullition, parfois même à une température beaucoup plus basse, ils se décomposent en dégageant de l'ammoniaque et en laissant déposer une poudre noire ou brune. Les acides minéraux et l'acide acétique, même en faible quantité, empêchent cette décomposition, mais les acides minéraux les transforment en sel roséocobaltique en provoquant un dégagement d'oxyde d'azote. Par voie ignée, ils se décomposent en donnant d'abondantes vapeurs nitreuses et de l'ammoniaque, et laissent comme résidu une poudre noire.

CHLORURE XANTHOCOBALTIQUE.

Éq... $Co^2(AzO^4)Cl^2.5\,AzH^3$.
At... $Co^2(AzO^2)^2Cl^4.10\,AzH^3$.

On l'obtient en décomposant le sulfate correspondant par le chorure de baryum. Quand le sulfate de baryte est séparé, on ajoute quelques gouttes d'acide acétique et on évapore à une douce chaleur. Il se forme ainsi de grands cristaux jaunâtres.

En faisant arriver des vapeurs nitreuses dans une dissolution ammoniacale de chlorure de cobalt, on obtient aussi une quantité considérable de cristaux jaunâtres, mais en même temps du nitrate xanthocobaltique, et une faible quantité d'un sel qui semble être le chlorhydrate d'une nouvelle base.

Les cristaux sont ordinairement bien formés et irisés ; ils sont assez solubles dans l'eau chaude, la solution se décompose en partie à l'ébullition, quand elle est bien neutre. La décomposition commence déjà à une température plus basse, il se dégage de l'ammoniaque et il se sépare un précipité noir. A froid le sel est difficilement soluble. L'acide chlorhydrique et les chlorures alcalins le précipitent sans le décomposer. Les acides même étendus le décomposent facilement et complètement à l'ébullition ; un excès d'acide chlorhydrique le transforme en chlorhydrate de roséocobaltiaque, il se dégage en même temps de l'oxyde d'azote et du chlore. L'acide sulfurique et l'acide nitrique donnent des sels de protoxyde de cobalt, ou de protoxyde de cobalt et d'ammoniaque. L'acide acétique concentré le décompose partiellement à l'ébullition. Les alcalis le décomposent facilement à l'aide de la chaleur, en mettant de l'ammoniaque en liberté et en formant un précipité noir. Au rouge, ce composé dégage des vapeurs nitreuses en abondance, puis de l'ammoniaque et laisse un résidu noir d'oxyde salin de cobalt. Dans ces mêmes circonstances, les réducteurs décomposent complètement la solution en donnant des sels de protoxyde de cobalt et

d'ammoniaque. L'hydrogène sulfuré précipite du soufre et du sulfure de cobalt, il se dégage en même temps de l'azote, tandis que le sulfure d'ammonium et le chlorhydrate d'ammoniaque restent dissous (Gibbs et Genth).

SULFATE XANTHOCOBALTIQUE.

Éq... $Co^2O^3(AzO^3),2SO^3.5AzH^3$.
At... $Co^2(AzO^2)^2,2SO^4.10AzH^3$.

On fait arriver des vapeurs nitreuses dans une solution ammoniacale de sulfate de cobalt en ayant soin d'ajouter de temps en temps de l'ammoniaque pour maintenir la solution fortement alcaline. Quand cette solution est devenue brun foncé, on filtre et on abandonne à l'évaporation spontanée. Il se dépose de la sorte une grande quantité de cristaux, que l'on purifie en les faisant recristalliser dans de l'eau chaude faiblement acidulée par l'acide acétique. Dans cette opération, il est préférable d'employer un courant gazeux rapide; il se forme beaucoup de nitrite d'ammoniaque et parfois aussi du nitrate xanthocobaltique au lieu de sulfate.

Il se présente en beaux cristaux tabulaires brun jaune qui paraissent appartenir au système orthorhombique, assez solubles dans de l'eau chaude, très peu dans l'eau froide. Leur solution neutre se décompose rapidement sous l'action de la chaleur. En les dissolvant, l'acide sulfurique concentré donne une huile rouge, qui additionnée d'eau dégage une grande quantité d'oxyde d'azote et probablement aussi de vapeurs nitreuses. Il reste du sulfate d'ammoniaque et du protoxyde de cobalt, et ordinairement un peu de sulfate acide purpuréocobaltique. L'acide sulfurique, même très étendu, le décompose à l'ébullition; l'acide chlorhydrique le décompose également à l'ébullition, mais plus lentement et donne du chlorhydrate de roséocobaltiaque, de l'acide sulfurique libre et du protoxyde d'azote. L'acide sulfureux le dissout à froid, à l'ébullition il se dégage un gaz qui est probablement du protoxyde d'azote et il se forme un sulfate double d'ammoniaque et de protoxyde de cobalt. Chauffé à l'ébullition en présence de l'urée, il donne un gaz incolore.

Maintenue pendant plusieurs jours à une douce chaleur avec de l'ammoniaque, il se décompose partiellement en formant des sulfates de roséo et de lutéocobaltiaque (Braun).

NITRATE XANTHOCOBALTIQUE.

Éq... $Co^2O^3(AzO^3).2(AzO^5).5AzH^3$.
At... $Co^2.(AzO^2)^2.4(AzO^3).10AzH^3$.

1° On fait passer des vapeurs d'ammoniac dans une solution ammoniacale de nitrate de cobalt. Quand le nitrate et l'ammoniaque sont purs, la purification est très facile (Gibbs et Genth).

On peut encore dissoudre le nitrate dans très peu d'eau, ajouter un excès

d'ammoniaque alcoolique et après le refroidissement faire passer des vapeurs nitreuses. Le précipité jaune floconneux obtenu est lavé plusieurs fois à l'alcool, et cristallisé dans la plus petite quantité possible d'eau chaude (Braun).

2° On dirige des vapeurs nitreuses dans des solutions de chlorhydrate, de sulfate ou de nitrate de roséo ou de purpuréocobaltiaque, que ces solutions soient acides, neutres ou alcalines. Il vaut mieux cependant les rendre ammoniacales, jusqu'au point où la liqueur prend une teinte orangé clair. De la sorte, le nitrate de xantho se précipite à peu près complètement, et il ne reste guère dans les eaux mères que des sels ammoniacaux (Gibbs et Genth).

Braun en voulant appliquer à ce composé le procédé qu'il a appliqué au précédent, a trouvé que les vapeurs nitreuses en arrivant dans l'ammoniaque alcoolique n'attaquent pas le roséosel, mais déterminent la formation d'éther nitreux.

Ce sel cristallise en petites pyramides quadratiques jaune brun et brillantes, dont l'angle $b^{1/2}\ b^{1/2} = 100°45'$ ou $101°15'$. Il est dichroïque.

Il ne se décompose pas à 100 degrés, mais à plus haute température il dégage des vapeurs rutilantes et laisse un résidu d'oxyde noir. Peu soluble dans l'eau froide, il se dissout en grande quantité dans l'eau bouillante, mais il se décompose à l'ébullition en perdant de l'ammoniaque et donnant une poudre noire. L'acide chlorhydrique froid détermine dans la solution un précipité rouge jaunâtre; si on projette le sel sec dans l'acide chlorhydrique, il se forme des vapeurs nitreuses et un sel purpuréocobaltique.

L'acide nitrique froid le précipite sans l'attaquer, l'acide bouillant fournit une petite quantité de nitrate de roséocobaltiaque.

L'acide acétique bouillant le réduit, sans laisser en solution de bases ammoniacobaltiques, l'acide oxalique le réduit également avec formation d'oxalate de protoxyde de cobalt.

Dans la solution, le ferrocyanure de potassium donne de beaux cristaux jaune orangé, le chromate de potasse un précipité jaune clair, le bichromate un précipité rouge orangé, l'oxalate d'ammoniaque un précipité jaune pâle, le picrate d'ammoniaque de belles aiguilles jaune clair, le chlorure mercurique des houppes jaune rouge, le chlorure d'étain des cristaux jaunes granuleux après quelque temps, le chlorure de platine un précipité jaune orangé, le chlorure d'or après addition d'acide chlorhydrique des aiguilles jaunes. Les carbonates alcalins, l'orthophosphate et le pyrophosphate de soude, l'iodure, le bromure, le ferri et le cobalticyanure de potassium ne donnent pas de précipité (Gibbs et Genth).

Par ébullition avec un excès de cyanure de potassium en présence d'une petite quantité de chlorure de cobalt, il se forme du cyanure de cobalt qui reste en dissolution dans le cyanure de potassium. Cette solution, traitée par quelques gouttes d'acide acétique, abandonne du nitrocyanure de cobalt coloré en rose orangé.

L'amalgame de sodium décolore au bout de quelque temps les dissolutions aqueuses saturées en dégageant de l'ammoniaque (Braun).

On peut rapprocher de ce sel le composé qu'on obtient en abandonnant pendant quelques jours un mélange de 1 partie de nitrate de protoxyde, 4 parties de nitrate de potasse, 4 parties de sel ammoniac en présence d'un excès d'am-

moniaque. Le liquide, brun foncé, laisse déposer des cristaux brillants qui contiennent 21,34 pour 100 de cobalt et 5,05 pour 100 d'hydrogène.

Ces chiffres s'écartent peu de ceux exigés pour la formule d'un sel xanthocobaltique.

SELS FLAVOCOBALTIQUES

OU SELS DINITROSOPURPURÉOCOBALTIQUES.

On les prépare en décomposant le chlorure purpuréocobaltique par les sels d'argent. Ils sont cristallins, rouge orangé foncé, facilement solubles dans l'eau chaude. Ils donnent des précipités floconneux jaunes avec les ferro, ferri et cobalticyanure de potassium.

Il en est de même avec les nitrates de platine, de cobalt, de nickel et de cadmium, qui ne précipitent pas du reste le nitrate xanthocobaltique.

CHLORURE FLAVOCOBALTIQUE.

Éq... $Co^2O^3.2AzO^3.Cl.5AzH^3$.
At... $Co^2(AzO^2)^4Cl^2.10AzH^3$.

On traite une dissolution chaude de chlorhydrate de roséocobaltiaque par une dissolution de nitrite de soude additionnée de quelques gouttes d'acide acétique.

Il se forme par refroidissement des cristaux orangé foncé, facilement solubles dans l'eau chaude. En contact avec une solution acide de nitrate d'argent, ils se transforment en nitrate de xanthocobaltiaque :

$$Co^2O^3.2AzO^3.Cl.5AzH^3 + 2AgOAzO^5 = Co^2O^3.AzO^3.2AzO^5.5AzH^3 + AgCl + AgOAzO^3.$$

L'oxalate d'ammoniaque les décompose en oxalate de xanthocobaltiaque et en nitrite d'ammoniaque, le ferricyanure de potassium en ferricyanure de xanthocobaltiaque et en nitrite d'ammoniaque.

Ils forment également de beaux sels doubles cristallins avec les chlorures d'or, de platine, d'étain, de mercure et d'autres métaux, des précipités floconneux avec les métallocyanures de potassium, les nitrates de platine, de cobalt, de nickel et de cadmium (Gibbs).

Krok en répétant la préparation de ce sel a obtenu un liquide rougeâtre, et des cristaux assez volumineux, mais aux angles arrondis. La dissolution sous l'influence du chlorure de platine donne un précipité cristallin jaunâtre; il en est de même avec le chromate neutre et le bichromate de potasse; elle est troublée par le ferro et le ferricyanure de potassium; le chlorure mercurique, le phosphate de soude bibasique et l'oxalate d'ammoniaque ne donnent pas de précipité.

Il leur assigne la formule :

$$Co^2O^35(AzO^3)Cl.10\,AzH^3.3\,HO.$$

Gibbs en faisant réagir le nitrite de soude sur le sulfate acide de purpuréocobaltiaque en présence de l'acide chlorhydrique a obtenu des octaèdres rouge-grenat, facilement solubles dans l'eau, qu'on ne peut faire cristalliser sans les décomposer. Il en donne la formule suivante :

$$Co^2O^33(AzO^3).Cl^310\,AzH^3.Co^2O^6.6(AzO^3).$$

SULFATE FLAVOCOBALTIQUE.

Éq... $Co^2O^3.(SO^3).2(AzO^3).5\,AzH^3.$
At... $Co^2(AzO^2)^4.SO^4.10\,AzH^3.$

Cristaux orangé foncé, facilement solubles dans l'eau chaude (Gibbs).

NITRATE FLAVOCOBALTIQUE.

Éq... $Co^2O^3,2(AzO^3)(AzO^5).5\,AzH^3.$
At... $Co^2(AzO^2)^4(AzO^3)^2.10\,AzH^3.$

Cristaux orangés facilement solubles dans l'eau chaude et possédant des réactions analogues à celles du chlorure (Gibbs).

SELS ROSÉOCOBALTIQUES.

Ces sels sont les hydrates des sels purpuréocobaltiques, ils répondent à la formule générale :

$$Co^2(X)^3(HO)^2.5\,AzH^3 + n\,HO.$$

Ils se forment :

1° Par l'oxydation à l'air des solutions de cobalt ammoniacales. Ils sont précipités par les acides;

2° Par la précipitation au moyen de l'acide chlorhydrique des sels purpuréocobaltiques maintenus à zéro (Jörgensen) ;

3° Par double décomposition : le chlorure traité par le nitrate d'argent donne le nitrate, le sulfate traité par le nitrate de baryte ou le chlorure de baryum donne le nitrate ou le chlorure (Fremy).

Ils sont cristallisés et remarquables par leur belle couleur, qui est en général rouge ou rose. Ils sont à peine solubles dans l'eau froide, ils se décomposent dans l'eau bouillante en donnant le sel purpuréocobaltique correspon-

dant. Quand l'ébullition est prolongée, ils se décomposent en dégageant de l'ammoniaque, et en donnant un précipité de sesquioxyde de cobalt (Fremy).

Ils sont dichroïques.

Ils donnent, comme les sels purpuréocobaltiques, des dérivés de substitution où 1 équivalent de chlore, brome, iode, etc., joue un rôle basique.

HYDRATE ROSÉOCOBALTIQUE.

Éq... $Co^2O^3(HO,)^2 5 AzH^3$?
At... $Co^2O^5H^4.10 AzH^3$.

On le prépare en décomposant l'oxalate roséocobaltique par la chaux vive et l'eau (Braun). La solution est d'un rouge-cerise tirant sur le violet, elle est très alcaline et absorbe l'acide carbonique de l'air. Elle se décompose quand on essaye de la concentrer, ou même spontanément en laissant déposer de l'hydrate de sesquioxyde de cobalt (Fermy).

En la saturant par l'acide chlorhydrique, on obtient le chlorure purpuréocobaltique (Schiff).

Claudet a préparé ce même composé en traitant le chlorure roséocobaltique par l'oxyde d'argent, et M. Fremy en traitant le sulfate par l'eau de baryte.

CHLORURE ROSÉOCOBALTIQUE OU CHLORHYDRATE DE ROSÉOCOBALTIAQUE HYDRATÉ (Gibbs et Genth).

Éq... $Co^2Cl^3.2HO.5AzH^3$.
At... $Co^2Cl^6.(H^2O)^2.10AzH^3$.

Ce sel a été préparé d'abord par Gibbs et Genth.

On peut l'obtenir de différentes manières :

1° On précipite par l'acide chlorhydrique, en évitant toute élévation de température, une solution de chlorure de cobalt ammoniacale, déjà oxydée au moyen de l'air ou de l'oxygène. On lave à l'eau glacée, on presse et on sèche à la plus basse température possible. Dans cette réaction, il se sépare du sesquioxyde de cobalt et le sel reste en dissolution dans le liquide, qui passe du brun au rouge.

Il se forme aussi du chlorure purpuréocobaltique anhydre (Gibbs et Genth).

2° On peut aussi précipiter une solution de sulfate ou de nitrate de protoxyde de cobalt ammoniacale oxydée, mais ce procédé ne donne pas le sel pur.

3° On dissout 5 grammes de chlorure de cobalt dans l'eau et l'on étend la solution à 90 centimètres cubes, on ajoute sans retard 27^{cc},5 d'ammoniaque concentré et 2^{gr},5 de permanganate de potasse en dissolution dans 100 centimètres cubes d'eau; on abandonne pendant vingt-quatre heures à l'air, on sépare par filtration l'oxyde de manganèse, on neutralise ensuite par l'acide chlorhy-

drique ordinaire étendu de 2 volumes d'eau, puis on précipite par un mélange de 3 volumes d'acide chlorhydrique avec 1 volume d'alcool ; on lave avec cette dernière liqueur, puis avec de l'alcool et on sèche à l'air (Mills).

4° On sature en maintenant toujours à basse température du chlorhydrate de roséocobaltiaque pur au moyen de l'acide chlorhydrique (Geuther).

F. Rose a modifié ce procédé de la manière suivante : à de l'eau bouillante, il ajoute un égal volume d'une dissolution d'ammoniaque à 10 pour 100, il agite avec du chlorhydrate de roséocobaltiaque finement pulvérisé et il filtre. Quand le liquide est refroidi, il y verse goutte à goutte un égal volume d'acide chlorhydrique fumant, sépare le précipité par filtration après deux ou trois heures et le lave à l'acide chlorhydrique fumant, puis à l'alcool. Il obtient ainsi un sel complètement exempt de chlorhydrate de lutéocobaltiaque.

5° On fait passer un courant de chlore dans une solution d'iodosulfate de roséocobaltiaque et on ajoute un grand excès d'acide chlorhydrique (Krok).

6° On le prépare en précipitant, au moyen de l'acide chlorhydrique, une solution du chlorure purpuréocobaltique maintenue à zéro. On le lave rapidement à l'acide chlorhydrique et à l'alcool (Jörgensen).

Propriétés. — C'est une poudre rouge-brique offrant au microscope de vagues indices de cristallisation. On peut la purifier, mais avec difficulté, par des lavages à l'eau glacée. Elle est dichroïque et se dissout dans l'eau froide et dans l'eau chaude avec une coloration rouge foncé ; elle se colore en lilas ou en pourpre avant de se dissoudre. La solution chaude abandonne pendant le refroidissement de petits cristaux brillants de chlorhydrate de roséocobaltiaque. Cette transformation a lieu bien plus rapidement quand on fait bouillir avec un peu d'acide chlorhydrique ; le liquide passe du rouge foncé au violet et laisse déposer une quantité considérable du sel précédent. La transformation est plus lente quand la matière primitive est sèche ; toutefois, elle est encore accélérée par la chaleur. La solution neutre se décompose spontanément à l'ébullition en ammoniaque et une poudre noire (Gibbs et Genth). 1 partie de ce sel exige 4,8 d'eau pour se dissoudre à la température de 10°,1 (F. Rose).

Il se dissout aussi dans l'acide chlorhydrique qui sert au lavage, cet acide peut en contenir environ 1 gramme par litre ; dans l'acide à 20 pour 100, la dissolution est encore notable.

Le chlorhydrate d'ammoniaque détermine aussi la formation du chlorhydrate de roséocobaltiaque, mais seulement sous l'influence d'une ébullition prolongée ; si l'on filtre après cette opération et si l'on ajoute à la liqueur de l'acide chlorhydrique fumant, le chlorhydrate hydraté régénéré se précipite.

Ce sel séché dans le vide sur l'acide sulfurique contient 6,58 pour 100 d'eau (2 équivalents correspondent à 6,70) ; il perd cette eau à 100 degrés.

Sous l'influence de la chaleur, il se décompose comme le sel anhydre :

$$3(Co^2Cl^3.5AzH^3.2HO) = 6CoCl + 6AzH^4Cl + 11AzH^3 + 6HO + Az.$$

1,70 pour 100 d'azote ont été recueillis au lieu de 1,74 (F. Rose).

Le chlorure d'or donne après quelque temps un précipité lilas ou pourpré qui paraît être le chlorhydrate non transformé ;

Le chlorure de platine, un précipité orangé pâle ;

Le chlorure de mercure, un précipité rouge rosé, de couleur chair et floconneux ;

Le ferricyanure de potassium, de beaux cristaux rouge orangé monocliniques ;

Le cobalticyanure de potassium, de beaux cristaux rouges ;

Le ferrocyanure de potassium, un précipité couleur de cannelle, qui passe au brun-chocolat ;

L'oxalate d'ammoniaque, de petits cristaux granuleux rouge-brique.

Le chromate neutre de potasse ne donne pas de précipité ; le bichromate, un précipité rouge-brique.

L'iodure de potassium ne donne pas de précipité (Gibbs et Genth).

Voici les dérivés du sel avec le chlorure de platine et le chlorure de mercure. Ils ont été préparés par Jörgensen.

Avec le chlorure de platine on obtient trois composés différents.

Chloroplatinates. — *a*. $Co^2Cl^3,2HO,5AzH^3,3PtCl^2+6HO$. — Il est précipité dans une solution neutre et refroidie, au moyen de chloroplatinate de sodium. Il est cristallisé en lamelles brillantes qui perdent 5HO à 100 degrés.

b. $Co^2Cl^3,2HO,5AzH^3,PtCl+HO$. — Précipité cristallin rouge brun, formé de prismes microscopiques qui perdent l'eau qu'ils contiennent à 100 degrés en se transformant en chloroplatinate chloropurpuréocobaltique. Pour l'obtenir, on mélange des solutions concentrées de chlorure de platine et de chlorure roséocobaltique.

c. $Co^2Cl^3,2HO,5AzH^3,PtCl^2+HO$. — On l'obtient en ajoutant à une solution chlorhydrique de chlorure roséocobaltique, d'abord une solution au dixième de chlorure de platine, puis après filtration, de l'alcool à 95 degrés. Il est cristallisé en lamelles microscopiques, qui perdent toute leur eau à 100 degrés, en se transformant en un mélange de chlorure chloropurpuréocobaltique et de chlorure de platine (Jörgensen).

CHLOROMERCURATES ROSÉOCOBALTIQUES.

a. $Co^2Cl^3,2HO,5AzH^3,2HgCl$. — On précipite par le chlorure mercurique une solution aqueuse de chlorure roséocobaltique additionnée d'acide chlorhydrique. Le précipité obtenu est cristallin, brillant, rouge. Il se transforme lentement à 100 degrés en chlorure purpuréocobaltique.

b. $Co^2Cl^3,2HO,5AzH^3,3Hg^2Cl+2HO$. — Ce composé a été obtenu d'abord par Carstanjen ; on le prépare en chauffant le précédent avec de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique. Il forme de longues aiguilles roses (Jörgensen).

Il prend aussi naissance dans l'action du chloromercurate de soude sur le chlorure roséocobaltique. Il régénère ce dernier composé quand on le décompose par l'acide chlorhydrique.

Jörgensen a représenté la constitution du chloromercurate roséocobaltique par la formule atomique suivante, dans laquelle le chlore figure comme élément trivalent :

$$[Co^2.10\,AzH^3]6\,(HgCl^3)'.4\,H^2O.$$

Dans la formule du chloromercurate chloropurpuréocobaltique, le chlore entrerait en qualité d'élément bivalent.

SULFATE CHLOROROSÉOCOBALTIQUE.

$$Co^2OCl^2.SO^3.5\,AzH^3\,?$$

Il se produit dans l'action d'un courant de chlore sur une solution du sulfate iodé.

On obtient, après la séparation de l'iode et par évaporation spontanée, une masse cristalline qui ne paraît pas être homogène, et est peut-être composée de chlorhydrate et de sulfate purpuréocobaltique (Krok).

SULFATE D'AMMONIAQUE ET SULFATE CHLOROROSÉOCOBALTIQUE.

$$2\,(AzH^3.HO.SO^3).CO^2O^2Cl.2\,SO^3.5\,AzH^3 + 4\,HO.$$

Quand on fait passer un courant de chlore dans une solution du sulfate iodé additionnée de sulfate d'ammoniaque, l'iode se sépare avec une grande facilité, et l'évaporation spontanée de la solution donne de grands octaèdres quadratiques. Il est avantageux d'employer pour cette préparation une solution d'où le sulfate de lutéocobaltiaque iodé et une grande partie du roséo se sont déjà déposés.

Quand la solution contient du nickel, il cristallise d'abord sous forme de sulfate double de protoxyde de nickel et d'ammoniaque ; le sel dont il s'agit ne se forme qu'après.

Il est facilement soluble dans l'eau, résiste à la température d'ébullition ; il se trouble sous l'influence du ferro et du ferricyanure de potassium sans donner de précipité particulier. Il se transforme en chlorhydrate de roséocobaltiaque par ébullition avec le sel ammoniac et l'acide chlorhydrique (Krok).

BROMURE ROSÉOCOBALTIQUE.

Éq... $Co^2Br^3.2\,HO\,5\,AzH^3$.
At... $Co^2Br^6.(H^2O)^2.10\,AzH^3$.

Sa préparation s'effectue au moyen de l'acide bromhydrique, d'une manière analogue à celle du chlorure. C'est un précipité rouge formé d'octaèdres microscopiques.

Sa solution précipite sous l'influence de l'acide sulfurique et donne le sulfate bromoroséocobaltique, décrit par Krok.

PLATINOBROMURES ROSÉOCOBALTIQUES.

a. $Co^2Br^3,2\,HO,5\,AzH^3,2\,PtBr^2+2\,HO$. — Le bromoplatinate de sodium détermine dans les solutions aqueuses de bromure roséocobaltique un précipité rouge foncé, formé de prismes à 6 pans. Ce sel ainsi constitué perd l'eau qu'il contient à 100 degrés et se transforme en platinobromure roséocobaltique.

b. $Co^2Br^3,2\,HO,5\,AzH^3,3\,PtBr^2+4\,HO$. — Précipité microscopique rouge-cinabre, formé de lamelles quadratiques, obtenu en traitant une solution aqueuse de chlorure roséocobaltique par le bromoplatinate de sodium (Jörgensen).

SULFATE BROMOROSÉOCOBALTIQUE.

Éq... $Co^2O^2Br.2(SO^3)5\,AzH^3+2\,HO$.
At... $Co^2Br^2(SO^4)^2.10\,AzH^3+2\,H^2O$.

On fait digérer à une température modérée le composé iodé avec du brome en agitant continuellement; on filtre pour séparer l'iode et on abandonne à l'évaporation spontanée. Octaèdres quadratiques de couleur rouge, plus gros que ceux du composé iodé. Au bain-marie, la solution se décompose en grande partie avec mise en liberté d'oxyde de cobalt. Les réactions sont analogues à celles du composé iodé (Krok).

IODURE ROSÉOCOBALTIQUE.

Éq... $Co^2I^3.2\,HO.5\,AzH^3$.
At... $Co^2I^6.(H^2O)^2.10\,AzH^3$.

Précipité cristallin orangé obtenu en traitant par l'acide iodhydrique l'hydrate ou le carbonate roséocobaltique. Ce sel se décompose à 100 degrés en perdant de l'iode. Il est peu soluble dans l'eau.

Sa solution aqueuse fournit, quand on la traite par l'acide sulfurique, un précipité ayant pour formule :

$$Co^2I.2\,SO^3.2\,HO.5\,AzH^3,$$

et qui constitue le sulfate iodoroséocobaltique (Jörgensen).

Ce dernier composé a été obtenu par Krok d'une manière directe et décrit sous le nom d'*iodosulfate roséocobaltique*.

SULFATE IODOROSÉOCOBALTIQUE.

$Co^2I.2SO^3.2HO.5AzH^3$.

Quand on porte pendant une demi heure à l'ébullition une solution ammoniacale de sulfate de protoxyde de cobalt et de sulfate d'ammoniaque avec 1 partie d'iode, il se précipite du sulfate lutéocobaltique iodé, et il reste dans le liquide rouge du sulfate roséocobaltique iodé. On obtient ce dernier par évaporation spontanée sous la forme d'une masse cristalline rouge qui se dissout dans l'eau ammoniacale bien plus facilement que dans l'eau pure, et cristallise en petits octaèdres d'apparence quadratique. La solution ne peut être évaporée au bain-marie, tant qu'elle contient de l'ammoniaque libre; dans ce cas, le sel de lutéocobaltiaque se forme aussi.

Il ne perd pas d'eau à 100 degrés. Il est sans action sur le chromate et le bichromate de potasse, l'oxalate d'ammoniaque et l'acide hydrofluosilicique. Avec le ferro et le ferricyanure de potassium, il donne un précipité vert. Quand l'acide sulfurique a été précipité au moyen du chlorure de baryum, la substance qui reste en dissolution se décompose sous l'influence de la chaleur et donne, par évaporation spontanée, une masse amorphe. La solution qu'on obtient après la séparation de l'iode au moyen de l'oxyde d'argent est colorée comme les roséosels, elle contient un peu de sulfate xanthocobaltique, et se décompose par évaporation à froid comme à chaud (Krok).

SULFITE ROSÉOCOBALTIQUE.

Éq... $2Co^2O^3.6SO^2.5AzH^3 + 9HO$.
At... $2[Co^23(SO^3)].10AzH^3 + 9H^2O$.

Ce composé est également désigné sous le nom de *sulfite de pentamine-bicobaltsesquioxyde* (Künzel), ou de *sel double de sulfite roséocobaltique et de sulfite de sesquioxyde de cobalt* (Geuther).

1° Il se sépare à l'état de précipité brun, dense, amorphe et granuleux, quand on traite par l'acide sulfureux étendu le chlorhydrate de roséocobaltiaque dissous dans l'ammoniaque. La solution d'abord rouge devient jaune et il se sépare parfois des cristaux de sulfite double de lutéocobaltiaque et d'oxyde de cobalt, elle prend ensuite une coloration rouge brun (Künzel).

2° On l'obtient en soumettant à l'action prolongée d'un courant d'acide sulfureux le sulfite double de lutéocobaltiaque finement pulvérisé et en suspension dans l'eau (Künzel).

3° On dissout rapidement à l'aide de la chaleur dans une dissolution neutre et concentrée de sulfite d'ammoniaque, de l'hydrate de sesquioxyde de cobalt fraîchement précipité. Le liquide se colore en brun foncé et il se dégage de l'ammoniaque, tandis qu'il se sépare une poudre rougeâtre qu'on dissout dans l'eau et que l'on fait cristalliser (Geuther).

Ce sel est insoluble dans l'eau froide et se décompose à l'ébullition en donnant naissance à de l'acide sulfurique. L'acide sulfurique froid et les acides étendus à l'ébullition déplacent lentement l'acide sulfureux ; l'acide nitrique donne un dégagement de vapeurs nitreuses. La potasse dissout ce composé à froid en donnant un liquide brun, duquel il se sépare bientôt un précipité brun avec dégagement d'ammoniaque et formation d'oxyde de cobalt. L'ammoniaque donne à chaud une solution jaune, contenant probablement le sel $Co^2O^3,3SO^2,5AzH^3$, et précipite le sel double de lutéocobaltiaque (Künzel).

SULFATE ROSÉOCOBALTIQUE.

$$\text{Aq}\ldots\ Co^2O^3.3SO^3 2HO.5AzH^3 + .3HO.$$
$$\text{At}\ldots\ Co^2(SO^4).^3(H^2O)^2.10AzH^3 + 3Aq.$$

1° Il se produit quand on abandonne une solution ammoniacale de sulfate de protoxyde de cobalt à l'action de l'air. La solution devient d'abord brune, puis rouge foncé. Parfois l'absorption se termine en quelques jours, parfois elle exige plusieurs semaines (Fremy).

D'après Gibbs et Genth, on précipite ce sel à l'état de poudre cristalline rouge-brique, en ajoutant avec précaution de l'acide sulfurique à la solution complètement oxydée. D'après M. Fremy, c'est le sulfate acide suivant qui se précipite dans cette circonstance. Braun n'a pu obtenir de précipité au moyen de l'acide sulfurique, mais seulement au moyen de l'eau alcoolisée. Dans certains cas, il se forme à la longue une masse cristalline, d'où l'on peut extraire par l'eau chaude un sel rouge beaucoup plus soluble que ce sulfate; dans d'autres cas, on extrait un sel rouge cristallisé en octaèdres.

2° On peut aussi l'obtenir en traitant le sulfate acide par l'ammoniaque, et en abandonnant la solution à l'évaporation.

3° On le prépare encore en décomposant exactement le carbonate roséocobaltique en solution par l'acide sulfurique. La solution est ensuite concentrée et abandonnée à l'évaporation dans l'air sec (Jörgensen).

Il cristallise très facilement en prismes grenat transparents, surmontés d'une pyramide à quatre pans. Ces cristaux appartiennent au système quadratique, et se présentent, tantôt sous forme de pyramides, tantôt sous forme de prismes. Dans ces derniers le deuxième prisme h^1 domine avec l'octaèdre $b^{1/2}$, les faces m et a^1 sont secondaires, dans les autres cristaux, l'octaèdre a^1 domine, on observe en outre b^1, h^1, p et m. Angles : $b^{1/2}\ b^{1/2} = 107°\ 20'$; $b^{1/2}\ h^1 = 126°\ 20'$; $h^1\ a^1 = 137°\ 21'$; $p\ a^1 = 132°\ 39'$.

Ils sont dichroïques ; ils se dissolvent dans 94,6 parties d'eau à la température de 17°,2, ils sont très solubles dans l'eau chaude, ils cristallisent facilement par refroidissement. Ils se dissolvent dans l'ammoniaque étendue avec une coloration rouge pourpre sans éprouver de décomposition. Les solutions neutres se décomposent à l'ébullition, en donnant un dégagement d'ammoniaque et un dépôt d'hydrate d'oxyde $Co^3O^4,3HO$, il reste du sulfate de lutéocobaltiaque dans la solution. L'ammoniaque le transforme également en sulfate de lutéocobaltiaque. Chauffé avec précaution au creuset de platine, il donne un dégage-

ment d'ammoniaque et laisse un résidu rouge-lilas, formé de sulfate de roséo et de lutéocobaltiaque, en même temps qu'un sel vert de fuscobaltiaque. Sous l'influence des vapeurs nitreuses, les solutions de ce sel se transforment en nitrate xanthocobaltique. L'acide sulfureux détermine dans une solution de sulfate roséocobaltique légèrement chauffée, un précipité rouge orangé, contenant de l'ammoniaque, de l'oxyde de cobalt, de l'acide sulfureux et de l'acide sulfurique. L'acide sulfurique concentré le transforme par simple digestion, tantôt en sulfate d'ammoniaque et en sulfate lutéocobaltique, tantôt en sulfate acide purpuréocobaltique (Gibbs et Genth).

L'iodure de potassium ainsi que le chlorure de platine donne un précipité jaune, le ferrocyanure de potassium un précipité jaune verdâtre. Le phosphate de soude et les carbonates alcalins demeurent sans action. Le ferricyanure de potassium donne au bout de deux heures des petits cristaux semblables à ceux d'augite, le cobalticyanure de potassium des cristaux rouges. Le chromate neutre de potassium ne donne pas de précipité, le bichromate des aiguilles rouge brun, qui se forment après quelques heures.

Il se transforme en sulfate purpuréocobaltique, quand on le chauffe à 98 degrés et qu'on le soumet à l'action d'un courant d'air sec. A 110 degrés, cette transformation se complique de la formation d'un sel violet qui paraît résulter de la combinaison du sulfate roséocobaltique avec le sulfate praséocobaltique et qui a pour formule :

$$Co^2O^3.3SO^3.6AzH^3.CO^2O^3.3SO^3.4AzH^3 + 6HO$$

(Jörgensen).

Voici, d'après le même auteur, les combinaisons que le sulfate roséocobaltique donne avec le chlorure de platine, le chlorure et le bromure d'or.

Chloroplatinosulfate roséocobaltique, $Co^2O^2Cl,2SO^3,2HO,5AzH^3,PtCl^2$.— Lamelles hexagonales brillantes d'un jaune rougeâtre précipitées par le chlorure de platine dans une dissolution du sulfate dans l'eau légèrement sulfurique.

Chloro-aurosulfate, $Co^2O^22SO^3,5AzH^3,2HO,2AuCl^2$. — Précipité rouge orangé formé de prismes microscopiques, obtenu d'une manière analogue au précédent.

Le dérivé *bromo* est cristallisé en aiguilles bronzées (Jörgensen).

SULFATE ROSÉOCOBALTIQUE ACIDE (Fremy).

Éq... $Co^2O^33SO^3.2HO.5AzH^32SO^3 + 3HO$.
At... $Co^2(SO^4)^3(H^2O)^2.10AzH^3 + 2SO^4H^2 + 3H^2O$.

1° Il se dépose parfois en cristaux dans les solutions ammoniacales de sulfate de protoxyde de cobalt qui ont été exposées à l'air pendant un mois environ (Fremy).

2° Il se sépare en cristaux brillants, quand on ajoute goutte à goutte de l'acide sulfurique à une solution ammoniacale de sulfate de protoxyde de cobalt devenue brune au contact de l'air. Il est alors fortement acide (Fremy).

3° On dissout du carbonate basique de cobalt dans une quantité suffisante d'acide sulfurique dilué, on ajoute de l'ammoniaque en excès, et l'on fait passer dans la liqueur un courant d'air rapide. Il se forme un dépôt cristallin d'un brun rouge que l'on sépare après deux jours de repos. On refroidit la dissolution filtrée à zéro, et on ajoute avec précaution un excès d'acide sulfurique. Le liquide devient violet foncé et laisse déposer le sulfate roséocobaltique acide sous la forme d'un abondant précipité cristallin jaune rougeâtre. Ce précipité est formé d'octaèdres microscopiques que l'on essore rapidement et que l'on lave à l'alcool (Jörgensen).

Jörgensen a attribué au sel qu'il décrit ainsi, et qui contiendrait 11 équivalents d'eau de cristallisation, une formule qui est à peu près la formule précédente doublée; mais les caractères qu'il en donne montrent l'identité de son sulfate acide avec celui de M. Fremy.

Le sulfate acide cristallise en petits prismes rouge vineux, très brillants, ou en octaèdres voisins de l'octaèdre régulier. Les petits cristaux sont rouge orangé, les grands rouge-grenat. Il est assez soluble dans l'eau, mais plus difficilement soluble dans l'eau froide que le sulfate lutéocobaltique, plus facilement dans l'eau chaude. On peut faire bouillir la solution sans la décomposer. L'iodure de potassium et le chlorure de platine la précipitent en jaune, le ferrocyanure de potassium en jaune verdâtre; le phosphate de soude ne donne pas de précipité. Il se décompose par ébullition avec l'ammoniaque en sulfate neutre roséocobaltique et en sulfate lutéocobaltique, le sulfate roséocobaltique cristallise par évaporation de l'ammoniaque (Fremy). D'après Gentele, c'est le sulfate lutéo qui cristallise.

SESQUISULFATE ROSÉOCOBALTIQUE.

$$Co^2O^3.2SO^3.5AzH^3 + 3HO.$$

On chauffe pendant quelque temps du sulfate fuscobaltique avec une solution alcoolique concentrée d'ammoniaque dans un tube scellé presque entièrement plein.

Il se forme dans la masse à moitié solidifiée un mélange de sulfate lutéocobaltique cristallisé en grands cristaux, avec le sulfate de purpuréo, qui se présente sous la forme d'une poudre cristalline.

Il est facile de les séparer mécaniquement.

Le sulfate se conserve à l'air ; il est peu soluble dans l'eau, mais facilement soluble dans l'eau chaude et dans l'eau contenant de l'ammoniaque. Il se décompose quand on le laisse trop longtemps en contact avec ces liquides ou avec les acides. L'acide sulfurique concentré le transforme en sulfate de roséocobaltiaque.

Le rapport de la base à l'acide est, dans ce sel, comme 3/2 (Schiff).

Braun n'a pu l'obtenir.

Les chiffres de l'analyse correspondent aussi aux formules :

$$Co^2O^3.2SO^3.4AzH^3 + 7HO \quad \text{et} \quad Co^2O^3.2SO^3.6AzH^3 + 3HO,$$

qui sont celles d'un sel fuscobaltique et d'un sel lutéocobaltique (Braun).

NITRATE ROSÉOCOBALTIQUE.

Éq... $Co^2O^3.3AzO^5 2HO.5AzH^3$.
At... $Co^2(AzO^3)^6.(H^2O)^2.10AzH^3$.

Préparation. — 1° Ce sel se forme par l'hydratation du nitrate purpuréocobaltique. On dissout ce dernier dans l'eau additionnée d'un peu d'acide nitrique et on abandonne la solution à l'évaporation spontanée. Elle laisse déposer de grands cristaux et une masse cristalline agglomérée qui présente probablement la même composition ;

2° La solution peut être aussi précipitée à froid au moyen d'un excès d'acide nitrique; le précipité obtenu est rouge-brique. En présence du nitrate d'ammoniaque, ce sel se forme avant le nitrate purpuréocobaltique (Gibbs et Genth) ;

3° Il se précipite encore à l'état d'une poudre rouge-brique, insoluble dans l'acide nitrique, quand on chauffe le sulfate de roséocobaltiaque iodé avec un excès d'acide nitrique (Krok);

4° Le meilleur procédé de préparation consiste à dissoudre au bain-marie le nitrate purpuréocobaltique dans l'ammoniaque faible, et à précipiter la solution filtrée par un grand excès d'acide nitrique concentré en refroidissant au moyen de la glace. Le précipité est lavé successivement à l'acide nitrique concentré, puis à l'acide faible et à l'alcool, et séché à l'air libre (Jörgensen).

Propriétés. — Il est cristallisé en prismes clinorhombiques dont les faces latérales sont très allongées. On a observé les faces m, h^1, o^1 et g^1. Angles: $mm = 103$ degrés; $mh^1 = 136$ degrés ; $o^1m = 140° 30'$; $mo^1 = 96° 30'$ (Dana).

Ce sel devient anhydre quand on le chauffe en poudre à 100 degrés, ou quand on le fait bouillir avec de l'acide nitrique ; il se convertit ainsi en nitrate purpuréocobaltique.

Il se dissout à 15 degrés dans 20 fois son poids d'eau. Les solutions neutres se décomposent facilement quand on les chauffe ; elles dégagent de l'ammoniaque et laissent déposer une poudre noire d'oxyde de cobalt. La présence d'une petite quantité d'acide nitrique suffit pour empêcher la décomposition.

La solution ne précipite pas par l'iodure de potassium ; mais elle précipite par le pyrophosphate de soude et par le chlorure mercurique (Gibbs et Genth).

PYROPHOSPHATE ROSÉOCOBALTIQUE.

$$2(Co^2O^3.2HO.5AzH^3)3PO^5 + 12HO.$$

On précipite une solution de sulfate roséocobaltique par une quantité équivalente de pyrophosphate de soude et on fait recristalliser dans l'ammoniaque dilué (Jörgensen).

PYROPHOSPHATE SODICO-ROSÉOCOBALTIQUE.

$$(Co^2O^3.2HO.5AzH^3)2PO^5NaO + 23HO.$$

Porumbaru a décrit le même sel en lui attribuant la formule :

$$CoO^2.5AzH^3.PO^5 + 13HO.$$

ORTHOPHOSPHATES ROSÉOCOBALTIQUES.

a. Éq... $Co^2O^3.2HO.5AzH^3.PO^5 2HO + 2HO.$
At... $[Co^2.(H^2O)^2.10.AzH^3](OH)^4(PO^3)^2 + 2H^2O.$

On dissout en chauffant du nitrate purpuréocobaltique dans l'ammoniaque diluée; on laisse refroidir, et on ajoute du sulfate de soude, puis on abandonne la dissolution pendant vingt-quatre heures; le composé se dépose pendant ce temps, en grands prismes brillants, d'un rouge foncé, presque insolubles dans l'eau.

b. $2(Co^2O^3.2HO.5AzH^3)3PO^5.HO + 8HO.$

On délaie du chlorure purpuréocobaltique avec de l'eau et du carbonate d'argent, et on additionne la solution correspondante ainsi obtenue de la quantité correspondante d'acide phosphorique à 10 pour 100. Au bout de quelques jours, le sel se dépose sous la forme d'un abondant précipité cristallin, peu soluble dans l'eau froide (Jörgensen).

PHOSPHATE ROSÉOCOBALTIQUE.

Éq... $Co^2O^3.2PO^5.5AzH^2. + 21HO.$
At... $Co^2(PO^3)^4O.10AzH^3 + 21Aq.$

1° On décompose à une température modérée le chlorhydrate de roséocobaltiaque par une solution de pyrophosphate de soude. La solution rouge foncé abandonnée à l'évaporation sur l'acide sulfurique donne une poudre cristalline rouge rosé.

2° On obtient aussi ce sel en exposant à l'action oxydante de l'air une solu-

tion d'un sel de protoxyde traité par le pyrophosphate de soude en présence d'un excès d'ammoniaque.

Après recristallisation dans une solution ammoniacale, ce composé se présente sous la forme de beaux cristaux hexagonaux rouge foncé, sur lesquels on observe les faces p, m, b^1 ; les angles b^1b^1 n'ont pas été mesurés.

Il est presque insoluble dans l'eau froide, mais il se dissout facilement dans l'eau chaude contenant de l'ammoniaque dont la présence lui donne de la stabilité.

A 100 degrés, il perd toute son eau de cristallisation, en laissant un résidu d'une belle couleur rouge rosé, qui se transforme entièrement par calcination en dimétaphosphate de protoxyde de cobalt. Le sel cristallisé donne une matière bleu de lavande, le sel en poudre une matière bleu de smalt (Braun).

Quand on verse par petites portions du chlorhydrate de roséocobaltiaque dans une dissolution concentrée de métaphosphate de soude, il se dissout en formant une liqueur rouge qui, évaporée sur l'acide sulfurique, donne d'abord du métaphosphate de soude inattaqué, puis des cubes de sel marin ; enfin une substance pourprée, insoluble dans l'alcool, mais qui forme avec l'eau un sirop épais (Braun).

D'après Persoz, il serait impossible de séparer un sel de la solution ammoniacale de métaphosphate de protoxyde de cobalt, évaporée même à consistance sirupeuse (Persoz).

CARBONATE ROSÉOCOBALTIQUE, CARBONATE DE PURPURÉOCOBALTIAQUE (Genth).

Il a été préparé en traitant le chlorhydrate de roséocobaltiaque par le carbonate d'argent (Genth, Claudet).

La solution obtenue de la sorte possède une réaction alcaline et est peu stable. Elle laisse par dessiccation une masse gommeuse.

Il paraît aussi exister un sel acide. Les solutions d'hydrate purpuréo ou roséocobaltique absorbent l'acide carbonique en donnant un carbonate plus soluble (Gibbs et Genth).

COBALTICYANURE ROSÉOCOBALTIQUE.

Éq... $Co^2Cy^3.2HO.5AzH^3.Co^2Cy^3$.
At... $Co^2Cy^6.(H^2O)^2.10AzH^3.Co^2Cy^6$.

On l'obtient en précipitant le chlorure roséocobaltique en solution chlorhydrique par le cobalticyanure de potassium. Précipité cristallin presque insoluble dans l'eau froide (Jörgensen).

SELS A CINQ ÉQUIVALENTS D'AMMONIAQUE.

SELS LUTÉOCOBALTIQUES.

Ils se forment d'après M. Fremy :

1° Par l'action de l'eau sur les sels d'oxycobaltiaque cristallisés obtenus eux-mêmes par l'exposition à l'air des solutions ammoniacales étendues des sels de protoxyde de cobalt;

2° Par l'action des acides faibles sur les sels de fuscobaltiaque;

3° Par l'ébullition des sels roséocobaltiques avec l'ammoniaque (Fremy). Ce sont les produits principaux de la décomposition des sels roséo- et purpuréocobaltiques (Gibbs et Genth).

Ils sont d'une belle couleur jaune, ou jaune de bronze, assez stables pour résister pendant quelque temps à l'action de l'eau bouillante. Cette propriété permet de les faire cristalliser rapidement, en laissant refroidir leurs solutions chaudes. Leurs dissolutions acides surtout présentent de la stabilité, tandis que leurs dissolutions neutres ou alcalines se décomposent assez rapidement à l'ébullition. En présence d'une lessive de potasse bouillante, ils dégagent de l'ammoniaque et donnent un précipité d'hydrate de sesquioxyde de cobalt.

Ils sont du reste plus facilement solubles que les sels roséocobaltiques correspondants ; leurs solutions sont d'un jaune brun et ont une saveur salée.

Les sels hydratés s'effleurissent à l'air, ils deviennent opaques, vitreux et rouge brun, quand ils sont exposés dans le vide ou sur l'acide sulfurique.

A la chaleur rouge, ils perdent leur ammoniaque et se transforment en sesquioxyde de cobalt et en un sel de cobalt.

Ils ne précipitent pas à froid par la potasse, la soude, l'ammoniaque, les carbonates et les phosphates alcalins, l'hydrogène sulfuré.

Par le sufhydrate d'ammoniaque, ils donnent un précipité noir, par le chlorure de platine ou le chlorure d'or des précipités jaunes cristallisés, par le bromure, l'iodure et le ferrocyanure de potassium des précipités jaunes, par le cobalticyanure de potassium un précipité couleur de chair, par le chromate neutre de potasse et l'oxalate d'ammoniaque des précipités rougeâtres (Fremy, Gibbs et Genth); par le pyrophosphate de soude un précipité cristallin rougeâtre (Braun).

HYDRATE LUTÉOCOBALTIQUE.

Éq... $Co^2O^3.3HO.6AzH^3$.
At... $Co^2(OH)^6.12AzH^3$.

On traite le sulfate lutéocobaltique par l'eau de baryte. La solution obtenue est d'un beau jaune, fortement alcaline et se décompose sous l'influence de la chaleur en dégageant de l'ammoniaque. Elle absorbe l'acide carbonique et forme ainsi des carbonates solubles (Fremy, Gibbs et Genth).

CHLORURE LUTÉOCOBALTIQUE OU CHLORHYDRATE DE LUTÉOCOBALTIAQUE.

Éq... $Co^2Cl^3.6AzH^3$.
At... $Co^2Cl^6.12AzH^3$.

Formation. — 1° Il se dépose parfois dans les solutions ammoniacales de chlorure de cobalt exposées depuis longtemps à l'air des octaèdres réguliers volumineux de chlorhydrate de lutéocobaltiaque (Fremy);

2° Une telle solution additionnée de chlorhydrate d'ammoniaque fournit d'abord du chlorhydrate de roséocobaltiaque anhydre et hydraté, puis une forte quantité de chlorhydrate de lutéo (Mills). Ce sel se déposerait, d'après Genth, sous forme de cristaux orangés, rhombiques ou monocliniques, peu solubles dans l'acide chlorhydrique et ne se décomposant pas sous l'action de l'acide chlorhydrique étendu ou de l'ammoniaque par l'ébullition;

3° Il se forme en même temps que le chlorure de roséocobaltiaque par la décomposition du chlorhydrate de fuscobaltiaque sous l'influence de l'acide chlorhydrique concentré ou étendu (Fremy, Schiff);

4° Le nitrate xanthocobaltique subit la même décomposition que le chlorhydrate de fuscobaltiaque, en présence du sel ammoniac et de l'acide chlorhydrique concentré. En chauffant des solutions très concentrées de nitrate de xantho et de sulfate d'ammoniaque avec de l'acide chlorhydrique ordinaire on obtient du sulfate et du chlorhydrate de lutéo, en même temps du chlorhydrate de roséo (Braun);

5° De l'hydrate de sesquioxyde de cobalt mis en digestion pendant plusieurs semaines avec de l'ammoniaque concentrée donne par ébullition avec l'acide chlorhydrique les chlorures roséo, lutéo, ou praséocobaltique (Gibbs et Genth);

6° Quand on chauffe l'hydrate de sesquioxyde de cobalt ou l'hydrate d'oxyde salin en tube fermé à la température de 70 degrés, avec du chlorhydrate d'ammoniaque et de l'ammoniaque concentrée, il se forme presque exclusivement du chlorhydrate de lutéocobaltiaque (Mills);

7° Ce sel prend encore naissance, mais en très faible quantité, dans l'action de l'ammoniaque sur une dissolution bouillante de chlorhydrate de roséo;

8° Une solution même très étendue de chlorure de cobalt, traitée par l'ammoniaque concentrée et le chlorhydrate d'ammoniaque en excès, donne avec l'acide chlorhydrique un précipité jaune après dix-huit heures, pourvu qu'on l'additionne de chlorure de chaux solide;

9° Enfin on a obtenu le chlorure lutéocobaltique ou des dérivés par substitution de ce produit, en mettant le chlorure purpuréocobaltique à digérer avec les bases organiques, l'éthylamine, l'aniline et la pyridine (Mills).

Préparation. — 1° Quand on traite une solution ammoniacale de chlorure de cobalt ayant subi l'action de l'air, par un excès d'acide chlorhydrique additionné d'alcool, ou par du sel ammoniac pulvérisé, il se dépose un sel jaune cristallin qui est purifié par cristallisation dans l'eau chaude (Fremy).

Rogojski reprend le sel jaune par l'eau acidulée, qui le dissout en laissant un résidu rouge brun ; il précipite de nouveau la liqueur rouge filtrée par un mélange d'acide chlorhydrique et d'alcool, puis, après une seconde opération de ce genre, il acidule le liquide filtré par de l'acide chlorhydrique faible et évapore lentement en séparant le roséosel qui se forme; il obtient ainsi une liqueur jaune d'or qui cristallise au bout de quelques jours.

Pour 30 grammes de chlorure de cobalt, Braun emploie de 100 à 120 grammes de sel ammoniac, puis il ajoute de l'eau et de l'ammoniaque, qu'il sature d'ammoniaque de manière à compléter le volume de 2 litres. Il expose à l'oxydation pendant plusieurs semaines, ajoute de l'acide chlorhydrique concentré, puis sépare le roséosel comme cela vient d'être indiqué. Enfin, il précipite le lutéosel par de l'ammoniaque concentrée, reprend ce précipité jaune par de l'eau chlorhydrique en aussi petite quantité que possible et laisse cristalliser.

2° On porte à l'ébullition avec de l'acide chlorhydrique et du chlorure de baryum du chlorosulfate de dicobaltinamine, dont la préparation est indiquée plus loin. Le produit soumis à des cristallisations répétées fournit du chlorhydrate de lutéocobaltiaque pur (Gibbs et Genth).

On peut aussi traiter par l'acide chlorhydrique et le chlorure de baryum le mélange de sulfate et de chlorure de lutéocobaltiaque qu'on obtient en laissant une solution de sulfate et de chlorure de protoxyde de cobalt s'oxyder à l'air en présence de l'ammoniaque et du chlorhydrate d'ammoniaque. Il faut opérer la précipitation à plusieurs reprises et en dernier lieu par l'alcool pour avoir un sel pur (Braun).

3° On ajoute à une solution de chlorure de cobalt du sel ammoniac solide, puis de l'ammoniaque, on agite vivement pour obtenir ainsi un liquide brun. C'est ce liquide qu'on oxyde en le chauffant pendant une demi-heure à une douce ébullition avec un excès de peroxyde de plomb. La liqueur filtrée est d'un beau rouge brun ; elle laisse déposer des aiguilles jaunes ou une poudre cristalline après un repos pouvant varier de douze à quarante-huit heures.

On peut aussi employer le peroxyde de manganèse comme oxydant, mais en solution plus étendue (Braun).

4° Mills a préparé ce sel de différentes manières : il chauffe à 70 degrés pendant vingt heures environ dans une bouteille à paroi résistante munie d'un bouchon de caoutchouc vissé, un mélange de 15 grammes de permanganate de potasse, de sel ammoniac, de chlorure de cobalt cristallisé et de 95 grammes d'ammoniaque concentré. Il se forme ainsi de l'oxyde de manganèse, de l'oxyde de cobalt et des cristaux cubiques, tandis que le liquide est devenu rouge orangé. Ce liquide est traité par un excès d'acide chlorhydrique, auquel on ajoute la dissolution des cristaux dans l'eau faiblement chlorhydrique, on ajoute encore 2 volumes d'acide chlorhydrique concentré, on attend vingt-quatre heures, puis on lave le précipité formé à l'eau chlorhydrique et à l'alcool. On obtient ainsi 71 pour 100 du rendement théorique en chlorure de lutéo pur ; si on substitue le bichromate de potasse au permanganate, on obtient 80 pour 100.

Il a obtenu aussi un bon rendement en appliquant cette méthode à un mélange composé de 1 partie de chlorure de cobalt cristallisé, 1 partie de

bioxyde de manganèse, 2 parties de sel ammoniac et 4,4 parties d'ammoniaque (Mills).

Le même auteur a préparé un sel bien pur en oxydant la solution au moyen du brome ou de l'iode. Il traite une solution concentrée de chlorure de cobalt par de l'ammoniaque étendue de son volume d'eau, en quantité plus que suffisante pour dissoudre entièrement le précipité formé, puis il ajoute du brome ou de l'iode par petites portions, de manière à saturer incomplètement l'ammoniaque, et il précipite par un mélange à volumes égaux d'alcool et d'acide chlorhydrique.

Il maintient en tubes scellés à la température de 60 à 70 degrés pendant dix-huit heures du chlorhydrate de roséocobaltiaque en présence de l'ammoniaque très concentrée, ayant une densité de 0,887 à 12°,5, avec ou sans sel ammoniac, il précipite ensuite par un mélange d'acide chlorhydrique et d'alcool et obtient ainsi de 90 à 100 pour 100 de rendement.

5° On peut enfin dissoudre dans l'acide chlorhydrique étendu l'iodosulfate de lutéocobaltiaque et précipiter par l'acide chlorhydrique concentré (Krok).

Propriétés physiques. — Fremy et Rogojski ont obtenu le chlorhydrate de lutéocobaltiaque sous forme d'octaèdres rouge vineux, ou rouge jaunâtre; Dana, sous forme de prismes aplatis, orangés, monocliniques présentant une grande analogie avec les cristaux d'orthose.

Description des cristaux. — Dans la zone de l'axe principal, on observe les faces m, g^2, g^1, e^1, $a^{1/2}$, $g^{1/2}$, $b^{1/2}$ et b^1. La détermination des angles ne comporte pas une grande rigueur. Angles : $p\ m = 113°16'$; $b^{1/2}\ m = 151°55'$; $m\ m = 127°32'$; $g^2\ g^2 = 68°9'$; $g^2\ g^1 = 145°56'$; $g^{1/2}\ g^{1/2}$ (en avant) $= 84°26'$; $g^{1/2}\ g^1 = 137°48'$; $b^{1/2}\ b^{1/2} = 123°50'$; $b^{1/2}\ g^1 = 118°5'$; $p\ g^{1/2} = 84°28'$; $b^{1/2}\ b^1 = 148°21'$. Cristaux maclés régulièrement ; l'axe de la macle est perpendiculaire à a^2 (Klein).

Dana avait considéré ces cristaux comme appartenant au système rhombique et possédant une hémiédrie particulière, mais l'examen des propriétés optiques a contredit cette assertion. Le plan des axes optiques est normal à g^1 et la bissectrice normale à p.

Ils sont dichroïques et leur densité = 1,7016 à 20 degrés. Quand ils sont secs, on peut les porter à la température de 130 degrés, sans observer de changement; quand ils sont humides, ils deviennent bleus et reprennent la couleur jaune par refroidissement. Ils se dissolvent lentement dans l'eau froide; dans l'eau chaude ils se décomposent avec dégagement d'ammoniaque et formation de sesquioxyde de cobalt (Fremy). D'après Rogojski, ils se dissoudraient très facilement dans l'eau chaude et leur solution prendrait une couleur plus foncée, sans qu'ils se décomposent. Une partie de ce sel exige pour se dissoudre 17,09 parties d'eau à 10°5', 16,81 à 11°4' et 16,48 à 12 degrés (F. Rose). Il cristallise par refroidissement.

Propriétés chimiques. — Les chlorures alcalins, les acides chlorhydrique, sulfurique, nitrique, ainsi que l'alcool, précipitent ce chlorhydrate sans le décomposer; l'acide nitrique le dissout à peine. Il se décompose par ébullition

avec l'acide sulfurique, mais il perd difficilement tout son acide chlorhydrique. Il se décompose lentement par ébullition avec l'ammoniaque et le sel ammoniac en formant de l'oxyde noir de cobalt, il se décompose plus rapidement avec les alcalis.

La solution donne avec l'iodure de potassium un précipité jaune clair, avec le bromure un précipité d'un moins beau jaune, avec le ferrocyanure de potassium un précipité couleur chamois, qui passe au noir par ébullition, avec le ferricyanure des aiguilles d'un beau jaune presque insolubles, avec le cobalticyanure de fines aiguilles rouge pâle, avec le chlorure d'or des cristaux granuleux jaune clair, avec le chlorure de platine des aiguilles jaunes ou jaune orangé, avec le chromate de potassium un précipité jaune clair, avec l'oxalate d'ammoniaque un précipité jaune rougeâtre soluble dans l'acide oxalique. Le phosphate de soude tribasique donne après quelque temps un précipité jaune, le pyrophosphate un précipité rougeâtre, le picrate d'ammoniaque donne de belles aiguilles à éclat soyeux (Gibbs et Genth). Le sulfhydrate d'ammoniaque forme un précipité noir peu soluble dans un excès. Les alcalis et les carbonates alcalins demeurent sans action à froid.

Ce sel sert à deux fins en chimie analytique : on l'emploie soit pour séparer le platine, soit pour reconnaître l'acide pyrophosphorique (Gibbs, Braun).

CHLOROPLATINATES DE CHLORURE LUTÉOCOBALTIQUE.

a. $Co^2Cl^3.3\,PtCl^2.6\,AzH^3 + 6\,HO$. — Le chlorure lutéocobaltique ayant servi à la préparation de ces sels a été obtenu par l'action d'un excès d'acide chlorhydrique concentré sur le nitrate lutéocobaltique et par recristallisation dans l'eau.

2 grammes de ce chlorure dissous dans 500 centimètres cubes d'eau sont additionnés de 12 grammes de chloroplatinate de sodium dissous dans 500 centimètres cubes d'eau, les deux dissolutions ayant été chauffées à 70 degrés avant d'être mélangées. Il se forme immédiatement un précipité de lamelles quadratiques rougeâtres qui se transforment rapidement en courtes lamelles hexagonales d'un jaune brun.

b. $Co^2Cl^3.2\,PtCl^2.6\,AzH^3 + HO$. — On dissout 2 grammes de chlorure lutéocobaltique dans 400 centimètres cubes d'eau tiède additionnée de 100 centimètres cubes d'acide chlorhydrique à 3,5 pour 100, puis 4 grammes de chlorure platinique dans 200 centimètres cubes d'eau tiède et on mélange les deux solutions.

Il se dépose immédiatement des aiguilles brillantes que l'on lave à l'alcool et qu'on sèche à 100 degrés. Traité par l'eau, ce produit perd du chlorure lutéocobaltique et se convertit dans le sel précédent.

c. $Co^2Cl^3.PtCl^2.6\,AzH^3 + 2\,HO$. — En faisant digérer le sel précédent avec de l'acide chlorhydrique de concentration moyenne et en lavant à l'alcool, on obtient des petits prismes ou des lames rhombiques. Sous l'influence de l'eau, il se décompose d'abord en sel *b*, puis en sel *a*.

CHLOROMERCURATES DE CHLORURE LUTÉOCOBALTIQUE.

a. $Co^2Cl^3,2\,HgCl,5\,AzH^3$. — On précipite le chlorure lutéocobaltique en dissolution chlorhydrique par 2 équivalents de chlorure mercurique dissous dans l'eau. Le précipité cristallin orangé, lavé à l'acide chlorhydrique, puis à l'alcool et séché à l'air, se décompose à l'ébullition en donnant naissance au sel suivant.

b. $Co^2Cl^3.6\,HgCl.6\,AzH^3+2\,HO$.— On dissout le chlorure lutéocobaltique dans l'acide chlorhydrique dilué, on ajoute à la solution 6 équivalents de chlorure mercurique et on chauffe au bain-marie pendant quelque temps. Il se dépose par refroidissement de longues aiguilles, peu solubles dans l'eau froide.

SULFATE CHLOROLUTÉOCOBALTIQUE (Krok).

Éq... $Co^2Cl.2\,SO^4.6\,AzH^3$.
At... $Co^2Cl^2 2\,SO^4.12\,AzH^3$.

SYN. — *Chlorosulfate de dicobaltinamine* (Rogojski). *Sulfato-chlorure de lutéocobalt* (Gibbs et Genth).

Rogojski a obtenu ce composé en décomposant le chlorhydrate de lutéocobaltiaque en dissolution par le sulfate d'argent solide à la température ordinaire et en évaporant la liqueur filtrée sur l'acide sulfurique. Il se forme ainsi de beaux prismes rectangulaires jaune rouge.

Krok a également obtenu des prismes quadratiques jaune rouge, longs d'un pouce, en faisant passer un courant de chlore dans une solution de l'iodosulfate correspondant. Cette solution jaune clair devient rouge foncé et laisse déposer généralement des prismes, mais parfois aussi des octaèdres quadratiques.

Toutefois Gibbs et Genth l'ont considéré comme un mélange de chlorhydrate et de sulfate de lutéocobaltiaque, car ces deux sels sont isomorphes et cristallisent en toutes proportions sans qu'il soit possible de les séparer. Certains de ces produits ont donné à l'analyse 17 pour 100 de cobalt, d'autres 21 pour 100, tandis que la formule exige 20,17 pour 100. Schiff, en opérant sur des quantités équivalentes de l'un et de l'autre sel, a obtenu deux sortes de cristaux : les uns, rouge foncé, gros comme un grain de millet, pulvérisés, lavés à l'eau et comprimés, ne contiennent plus que des traces d'acide sulfurique, les autres, plus petits, jaune, pur, soumis au même traitement, contiennent 13,38 pour 100 de chlore et 27,91 d'acide sulfurique, proportions qui ne correspondent à aucune formule simple. Repris par l'acide sulfurique, puis recristallisés dans une petite quantité d'eau, ces derniers deviennent à la fin rouge orangé et correspondent à la formule précédente. Ils se décomposent à l'ébullition en présence d'une grande quantité d'eau et donnent pendant le refroidissement du chlorhydrate contenant encore un peu d'acide sulfurique (Schiff). Ce sel n'a pas la forme de

celui que Krok a préparé et ne peut être obtenu au moyen d'un courant de chlore, mais il se produit quand on fait bouillir une solution de sulfate de lutéocobaltiaque avec du chlorhydrate d'ammoniaque.

Le sel de Krok contient environ 15 pour 100 d'eau qui se dégage dès la température ordinaire ; à 100 degrés il est complètement anhydre et jaune clair. Une solution chaude de bichromate de potasse précipite en se refroidissant des paillettes jaune clair ; le chromate neutre précipite, dans ces conditions, des prismes quadratiques avec des pointements octaédriques. Le sel de phosphore et l'oxalate d'ammoniaque donnent par agitation un précipité jaune cristallin et une liqueur incolore. L'acide fluosilicique donne un précipité jaune, insoluble dans l'eau froide, le chlorure de platine et le chlorure de mercure des précipités jaunes cristallins.

Le chlorure de zinc ne donne pas de précipité ; mais, quand on le verse en solution concentrée dans une solution chaude de sel, le tout se prend en une masse d'aiguilles légères dont la dissolution aqueuse donne par évaporation spontanée le sel lui-même, et par évaporation au bain-marie le sel double. Le nitrate de baryte et le chlorure de baryum ne donnent pas le nitrate ou le chlorure correspondant, mais l'iodure de baryum donne à la fois l'iodhydrate et le chlorhydrate de lutéocobaltiaque (Krok).

IODATE CHLOROLUTÉOCOBALTIQUE OU CHLOROIODATE DE LUTÉOCOBALTIAQUE (Krok).

$$\text{Éq...}\quad Co^2O^2Cl.2IO^5 6AzH^3 + HO.$$
$$\text{At...}\quad Co^2Cl^2(IO^3)^4.12AzH^3 + Aq.$$

On traite par un courant de chlore une solution du sel précédent, jusqu'à ce que la couleur rouge foncé soit devenue jaune pâle, la solution évaporée au bain-marie laisse déposer des cristaux longs, légers et jaune pâle, dont l'aspect rappelle celui du sel précédent. Il se forme en même temps du chlorosulfate, ce que l'on évite en ajoutant de l'iode.

Ce sel est soluble dans l'eau chaude, à laquelle il communique une réaction acide. Les acides forts le décomposent en mettant en liberté de l'acide iodique cristallisé.

Le chromate neutre de potasse donne avec ce composé de grandes aiguilles jaunes, le bichromate un précipité jaune cristallin, il en est de même de l'acide fluosilicique, le ferrocyanure donne un précipité jaunâtre cristallin, le ferricyanure un précipité jaune formé d'aiguilles. Le bichlorure de mercure donne un précipité. Le sel de phosphore, l'oxalate d'ammoniaque et le chlorure de platine ne donnent pas de réaction. Par ébullition avec la potasse, le sel est décomposé avec formation d'hydrate de sesquioxyde de cobalt. Le nitrate d'argent sépare un mélange de chlorure d'argent et d'iodate d'oxyde d'argent.

BROMURE LUTÉOCOBALTIQUE.

Éq... $Co^2Br^3 6AzH^3$.
At... $Co^2Br^6.12AzH^3$.

La manière la plus avantageuse de le préparer consiste à traiter l'hydrate lutéocobaltique par l'acide bromhydrique. Il cristallise en lamelles rhombiques. Sa solution fournit immédiatement des précipités cristallins par l'acide sulfurique dilué ainsi que par les bromures de platine et d'or, le chlorure d'or, le dithionate de soude. Par l'acide hydrofluosilicique elle donne d'abord un trouble laiteux, puis un dépôt d'octaèdres microscopiques de couleur chamois (Jörgensen).

BROMOPLATINATE DE BROMURE LUTÉOCOBALTIQUE.

$Co^2Br^3.2PtBr^2.6AzH^3 + 2HO$.

On dissout 2 grammes de bromure lutéocobaltique dans 100 centimètres cubes d'eau, et on y ajoute une solution de 4gr,5 de bromoplatinate de sodium dans 100 centimètres cubes d'eau. Le précipité qui se forme est immédiatement séparé des eaux mères et soumis à une cristallisation dans l'acide bromhydrique très dilué. On obtient finalement de longues aiguilles brillantes, ayant l'aspect de l'acide chromique.

SULFATE BROMOLUTÉOCOBALTIQUE.

Éq... $Co^2Br.2SO^4.6AzH^3$.
At... $Co^2O^2Br^2.2SO^3.12AzH^3$.

On dissout 2 grammes de bromure lutéocobaltique dans 100 centimètres cubes d'eau, additionnés de 100 centimètres cubes d'ammoniaque ; on filtre et on ajoute une solution de 1 gramme de sulfate d'ammoniaque dans 10 centimètres cubes d'eau froide. Au bout de vingt-quatre heures on recueille un précipité d'un brun jaunâtre, formé d'octaèdres microscopiques, on purifie par lavages à l'ammoniaque et à l'alcool.

IODURE LUTÉOCOBALTIQUE OU IODHYDRATE DE LUTÉOCOBALTIAQUE.

Éq... $Co^2I^3.6AzH^3$.
At... $Co^2I^6.12AzH^3$.

Il se présente en cristaux isomorphes avec ceux du chlorhydrate, que l'on obtient en précipitant un sel de lutéocobaltiaque par l'iodure de potassium. Le précipité jaune ainsi produit est presque insoluble dans l'eau froide, il se dissout assez facilement dans l'eau chaude et la solution dépose des cristaux par évaporation spontanée (Frémy, Gibbs et Genth).

Le meilleur procédé de préparation consiste à traiter l'hydrate lutéocobaltique par l'acide iodhydrique. Ce sel est moins soluble que le bromure, dont il partage la plupart des réactions (Jörgensen).

SULFATE LUTÉOCOBALTIQUE.

Éq... $Co^2O^3.3SO^3.6AzH^3 + 5HO$.
At... $Co^2(SO^4)^3.12AzH^3 + 5Aq$.

1° Il se dépose en cristaux dans l'évaporation des eaux mères du sulfate d'oxycobaltiaque ;

2° Par l'ébullition des solutions de sulfate de roséocobaltiaque neutre ou acide avec l'ammoniaque (Fremy) ;

3° Par l'évaporation d'une solution du sulfate de protoxyde de cobalt et d'ammoniaque saturée d'ammoniaque et oxydée (Gentele).

4° On traite un mélange de sulfate et de chlorure de protoxyde de cobalt en dissolution, par un excès d'ammoniaque et de chlorhydrate d'ammoniaque et on l'abandonne pendant quelques jours à l'air. Il se sépare un mélange de cristaux de sulfate et de chlorhydrate de lutéocobaltiaque ; on décompose le chlorhydrate par le sulfate d'argent additionné de quelques gouttes d'acide sulfurique. En évaporant la liqueur, on obtient de beaux cristaux de sulfate pur (Gibbs et Genth).

5° On chauffe du sulfate de roséocobaltiaque sec dans une fiole de verre au bain-marie, à une température voisine de celle de la fusion du plomb, de manière qu'il se dégage une grande quantité d'ammoniaque, mais pas de sulfate d'ammoniaque. On reprend ensuite par l'eau chaude la masse couleur las obtenue, et on précipite par un excès d'acide chlorhydrique un mélange rouge orangé de sulfate et de chlorhydrate qu'on sépare par le sulfate d'argent. Il reste dans les eaux mères des chlorhydrates de lutéo et de purpuréocobaltiaque et un sel cristallisable de praséocobaltiaque vert glauque ; ils se déposent pendant le refroidissement (Gibbs et Genth).

6° On triture le chlorure lutéocobaltique avec de l'oxyde d'argent et de l'eau. L'hydrate ainsi obtenu est neutralisé par l'acide sulfurique et la solution évaporée donne des prismes d'un jaune brun (Jörgensen).

Les cristaux sont de couleur jaunâtre ; ils appartiennent au système orthorhombique, ils sont dimorphes et d'aspect fort différent :

Variété α. — On observe sur les cristaux de sel pur les faces p et m, qui dominent tour à tour l'une sur l'autre, les faces $e^{1/3}$, e^1, $a^{1/3}$, les pyramides $b^{1/3}$, $b^{2/3}$. Quand le sel contient encore du chlorhydrate, il se développe une face g^5 qui devient dominante et fait presque toujours disparaître p, $e^{1/3}$ et même a^1. Angles $mm = 113° 38'$; $p\,e^1 = 146° 4'$; $e^1e^1 = 112° 8'$ (en avant) ; $e^{1/3}\,e^{1/3} = 127° 18'$; $p\,b^{2/3} = 137° 19'$; $p\,b^{1/3} = 118° 28$; $p\,e^{1/3} = 107° 57'$; $p\,a^1 = 134° 11'$; $g^5\,g^5 = 88° 44'$; $a^1\,a^1$ (en avant) $= 88° 22'$.

Variété β. — Les cristaux simples de cette deuxième variété portent les faces *m*, quelques-uns se présentent sous forme de table par suite du développement de la base *p*, d'autres sont développés suivant le prisme g^3, ou suivant les pyramides $b^1 b^{1/3} g^{1/2}$, ou b^1, tandis que a^1 est secondaire ; angles du prisme $g^3 = 103° 30'$ (Dana).

Ces cristaux se forment facilement ; ils sont dichroïques. Ils se dissolvent dans l'eau chaude sans se décomposer. Ils se décomposent facilement à l'ébullition, même en présence de l'ammoniaque. Quand on chauffe le corps desséché, avec assez de précaution pour qu'il ne se dégage pas de sulfate d'ammoniaque, on obtient une masse rouge qui paraît contenir parfois du sulfate de roséocobaltiaque, mais qui n'est habituellement qu'un mélange de sel non décomposé, de sulfate d'ammoniaque et de sulfate de protoxyde de cobalt. L'acide chlorhydrique et l'acide nitrique précipitent un mélange de sulfate de chlorhydrate ou de nitrate ; l'acide sulfurique ne précipite pas la solution ; mais, quand il n'est pas trop étendu, il décompose rapidement le sel sous l'influence de la chaleur.

Ce sel ne perdrait que 4 équivalents d'eau quand il est exposé à l'air, ou dans le vide, ou à la température de 100 degrés.

Les solutions de ce sulfate donnent des précipités cristallins par l'iodure de potassium, le chlorure de platine, l'acide hydrofluosilicique, le chlorure et le bromure d'or et par le bichromate de potasse (Jörgensen).

SULFATE CHLORAURATE LUTÉOCOBALTIQUE.

$Co^2O^2Cl.2SO^3.2AuCl^3.6AzH^3$.

Prismes microscopiques orangés, obtenus en précipitant par le chlorure d'or une solution de sulfate lutéocobaltique dans l'acide sulfurique dilué.

SULFATE BRAUMORATE LUTÉOCOBALTIQUE.

$Co^2O^2Br.2SO^3.2AuBr^3.6AzH^3$.

Obtenu comme le précédent. Précipité brillant, de couleur bronzée, formé d'aiguilles et de lamelles rectangulaires.

IODURE SULFATOLUTÉOCOBALTIQUE (Krok).

Éq... $Co^2O^2.2SO^3I.6AzH^3$.
At... $CO^2I^2(SO^4)^2.12AzH^3$.

Quand on porte à l'ébullition pendant une demi-heure une solution ammoniacale de sulfate de protoxyde de cobalt et de sulfate d'ammoniaque avec 1 équivalent d'iode pour 2 équivalents de cobalt, il se forme un précipité jaune et une liqueur rouge contenant le sel roséocobaltique. Ce précipité lavé à l'eau

froide est dissous dans l'eau chaude et se dépose presque complètement par refroidissement en petits octaèdres jaunes.

La solution chaude donne avec le chromate, le bichromate et l'oxalate de potasse, un précipité jaune se déposant à froid et qui ne paraît pas être le sel lui-même. Le sel de phosphore produit de grandes aiguilles jaune pâle; l'acide fluosilicique un précipité insoluble dans l'eau bouillante. Le ferro et le ferricyanure de potassium donnent un précipité grisâtre qui s'oppose à la filtration, le chlorure de mercure précipite de l'iodure de mercure, le cyanure de potassium est sans action. L'acide sulfurique est complètement déplacé par le chlorure de baryum et le nitrate de baryte, sans que le chlorure et le nitrate correspondants paraissent être formés. L'eau de chlore ou de brome dans laquelle on agite ce composé réduit en poudre, ne met pas en liberté l'iode qu'il renferme. Un courant rapide de chlore, ainsi que le brome à l'ébullition n'ont pas plus d'action (Krok).

NITRITE LUTÉOCOBALTIQUE.

$$2Co^2O^3.6AzO^3.6AzH^3 + HO.$$

Il peut être envisagé comme une combinaison du nitrite double de protoxyde de cobalt et d'ammoniaque avec le nitrite de peroxyde de cobalt.

Sadtler l'a obtenu en traitant par le chlorhydrate de lutéocobaltiaque son nitrite trisodocobaltique :

$$3NaO.Co^2O^3.6AzO^3 + HO.$$

Le nitrite de lutéo est jaune, cristallin, presque insoluble dans l'eau froide, plus soluble cependant que le nitrite de roséo correspondant.

Ce composé peut être rapproché du sel d'Erdmann, qui semble être une combinaison moléculaire de nitrite de cobalt ammoniacal et de nitrite de potasse.

NITRATE LUTÉOCOBALTIQUE.

Éq... $Co^2O^3 3AzO^5.6AzH^3$.
At... $Co^2(AzO^3)^6.12AzH^3$.

1° M. Fremy a d'abord obtenu ce sel par l'action de l'air sur les solutions étendues de nitrate de protoxyde de cobalt et d'ammoniaque. Les solutions concentrées de ce dernier sel donnent, les deux premiers jours, un mélange de lutéo et de roséosel, puis, après trois ou quatre jours, le roséosel presque pur (Fremy) ;

2° En décomposant par l'eau le nitrate de cobalt et d'ammoniaque (Fremy) ;

3° On peut aussi l'obtenir en traitant une solution de chlorhydrate de lutéocobaltiaque acidulée d'acide chlorhydrique par le nitrate d'argent (Rogojski), ou une solution de sulfate par le sulfate de baryte (Gibbs et Genth) ;

4° En évaporant la solution du chlorhydrate avec l'acide nitrique. On utilise dans ce but les résidus de la préparation du chlorhydrate de cobaltamine contenant du chlorure de cobalt et du sel ammoniac, on chasse d'abord l'acide chlorhydrique et on évapore avec l'acide nitrique (F. Rose).

Inversement, en chauffant le nitrate avec l'acide chlorhydrique, on obtient du chlorhydrate pur (Krok).

Il se présente en cristaux tabulaires ressemblant à de l'or mussif (Fremy), ou en aiguilles rouge orangé ordinairement petites mais souvent très brillantes (Rogojski).

Ces cristaux appartiennent au système quadratique, ce sont des combinaisons du prisme p, avec les pyramides $b^{1/2}$, $b^{1/6}$, $b^{1/3}$.

Angles : $b^{1/2}\,b^{1/2} = 110°21'$, $p\,b^{1/2} = 124°48'$, $b^{1/6}\,b^{1/6} = 153°50'$; $p\,b^{1/3} = 123°6'$ (calculé); $b^{1/3}\,b^{1/3} = 113°48'$ (calculé) (Klein). Les anciennes déterminations de Dana concordent à peu de chose près avec les précédentes.

Ils sont peu solubles dans l'eau froide, mais ils le sont facilement dans l'eau chaude; ils se décomposent en partie par une ébullition prolongée. Ils sont presque insolubles dans les acides. L'acide chlorhydrique et l'acide nitrique précipitent ce sel de ses solutions, sans le décomposer, sous la forme d'une poudre cristalline jaune; l'acide sulfurique la transforme partiellement en sulfate.

Les acides l'attaquent peu sous l'influence de la chaleur, si ce n'est à la température même où il se décompose. La potasse et l'ammoniaque ne les précipitent pas à froid, mais à chaud ils déterminent un précipité bleu brunâtre, soluble dans les acides froids avec une coloration jaune (Rogojski). Il détone quand on le chauffe en donnant des vapeurs rutilantes, de l'ammoniaque, de l'eau et de l'oxyde de cobalt (Fremy).

Il se dissout dans 60 parties d'eau à la température ordinaire, et est précipité de cette solution par l'acide nitrique, sous forme de lamelles ou d'aiguilles, suivant que l'acide est plus ou moins concentré.

En solution, il donne des précipités cristallins avec les acides, l'iodure de potassium, le chloromercurate de sodium, l'oxalate d'ammoniaque, le phosphate de soude, le dithionate de soude, le chromate de potasse, le ferro et le ferricyanure de potassium, le cobalti et le chromicyanure de potassium (Jörgensen).

Dérivés du nitrate lutéocobaltique.

Sulfate nitratolutéocobaltique, $Co^2O^3AzO^5.2SO^3.6AzH^3$. — Précipité obtenu en traitant une solution aqueuse de nitrate par 2 équivalents d'acide sulfurique dilué.

Nitrate chloroplatinate lutéocobaltique, $Co^2OCl^2.AzO^5.2PtCl^2.6AzH^3+2HO$. — On dissout 2 grammes de nitrate dans 400 centimètres cubes d'eau, additionnés de 100 centimètres cubes d'acide nitrique à 6,3 pour 100. On filtre la

solution et on ajoute une dissolution de 4-5 grammes de chlorure de platine dans 200 centimètres cubes d'eau. Le sel se précipite.

ORTHOPHOSPHATE LUTÉOCOBALTIQUE TRIBASIQUE.

Éq... $Co^2O^3PO^5.6AzH^3 + 8HO$.
At... $Co^2(PO^4)^2.12AzH^3 + 8Aq$.

Le chlorhydrate de lutéocobaltiaque donne avec le phosphate de soude tribasique un précipité jaune qui se dépose peu à peu (Gibbs et Genth). Quand on emploie une solution concentrée, on voit se former immédiatement de longs cristaux saillants, et toute la liqueur se prend bientôt en une masse solide. En présence de l'acide acétique, le précipité est jaunâtre et formé de prismes microscopiques (Jörgensen).

Desséchée sur le filtre, cette masse est de couleur jaune à reflets soyeux et ressemble beaucoup au fluotitanate de potassium. Elle est très soluble dans l'eau froide, perd son eau de cristallisation à 100 degrés et devient ainsi jaune clair.

Au rouge, elle dégage de l'ammoniaque et de l'oxygène et forme un précipité bleu clair de pyrophosphate de protoxyde de cobalt.

Les acides étendus, et particulièrement l'acide chlorhydrique, dissolvent ce sel, insoluble du reste dans les sels ammoniacaux.

La potasse concentrée le décompose avec mise en liberté d'ammoniaque et dépôt d'hydrate d'oxyde noir de cobalt (A. Braun).

PHOSPHATE, $3Co^2O^3 4PO^5, 6AzH^3 + 14HO$.

Le sel de phosphore ajouté à une solution de chlorhydrate de lutéocobaltiaque donne des aiguilles brillantes jaune d'or (Genth); ce produit ne prend naissance qu'au bout d'un certain temps, sous la forme de petits cristaux jaune orangé disposés en barbe de plume, doués d'une réaction alcaline, et pas tout à fait insolubles dans l'eau froide. Ils perdent 2 équivalents d'eau à 100 degrés, et laissent à la chaleur rouge un résidu de phosphate, $6CoO, 4PO^5$, violet. Après avoir été portée à l'ébullition avec de la potasse, la solution donne, sous l'influence du chlorure de magnésium et du chlorhydrate d'ammoniaque, un précipité floconneux, mais non cristallin.

Ce composé paraît contenir de l'acide métaphosphorique (Braun).

COMBINAISON DE L'ORTHOPHOSPHATE ET DU MÉTAPHOSPHATE LUTÉOCOBALTIQUE.

$2[Co^2O^3.PO^5.6AzH^3](Co^2O^3.3PO^5.6AzH^3) + 4HO$.

Le pyrophosphate de soude donne avec une solution de chlorhydrate de lutéocobaltiaque un précipité jaune rougeâtre pâle, se décomposant immédiatement sous forme de paillettes cristallines fines, légères et rougeâtres (Gibbs et

Genth). Quand on emploie un excès de chlorhydrate de lutéocobaltiaque, le liquide devient alcalin. Ce précipité est presque insoluble dans l'eau froide et dans l'eau chaude, ainsi que dans l'ammoniaque et dans la soude étendue, mais il est facilement soluble dans les acides et dans les sels ammoniacaux. Chauffés avec une lessive de soude, les cristaux se décomposent en hydrate de sesquioxyde de cobalt et en phosphate de soude, qui donne un précipité blanc avec les sels d'argent. A 100 degrés, ce sel perd entièrement son eau de cristallisation et prend une couleur rouge chair ; à la chaleur rouge, il se transforme en un phosphate bleu de smalt, $6\,CoO, 5\,PO^5$ (Braun).

La facilité avec laquelle ce composé prend naissance par l'action du chlorhydrate de lutéocobaltiaque sur les pyrophosphates a engagé à le choisir pour caractériser l'acide pyrophosphorique (Braun).

Braun assigne la formule $3(Co^2O^3 6AzH^3).5\,PO^5 + 40\,HO$ au précipité formé de lamelles rougeâtres que le pyrophosphate de sodium donne avec les solutions lutéocobaltiques. Gibbs donne la formule $Co^2(6\,AzH^3).P^2O^{15}H + 5\,HO$. Ce composé d'après Vortmann renfermerait de la soude que des lavages à l'eau chaude peuvent enlever, et sa formule serait $Co^2(6\,AzH^3)P^2O^{15}Na$.

Quand on remplace le pyrophosphate de soude par celui de potasse, on obtient un liquide laiteux d'où se déposent après quelque temps des gouttelettes huileuses jaunes cristallisant à la longue. Ce composé renferme de la potasse.

Le pyroantimoniate de potasse donne dans les solutions lutéocobaltiques un précipité cristallin qui paraît renfermer $Co^2(6AzH^3).(SbO^7K)^3$.

En traitant à froid les sels lutéocobaltiques par 2 équivalents de pyrophosphate de soude, Jörgensen a obtenu un précipité cristallin jaune et brillant, ayant pour composition $Co^2O^3(6\,AzH^3)2\,PO^5Na + 23\,HO$.

Lavé à l'eau vers 80 ou 85 degrés, ce sel perd du pyrophosphate de soude et se convertit en un nouveau composé ayant pour formule :

$$Co^2O^3.3\,PO^5.(6\,AzH^3) + HO.$$

Quand on traite une solution de chlorure lutéocobaltique par 2 équivalents de pyrophosphate de soude, à la température de 80-85 degrés, le précipité qui prend naissance a pour composition :

$$2\,Co^2O^3.3\,PO^5(6\,AzH^3)^2 + Co^2O^3.2\,PO^5NaO.(6\,AzH^3) + 39\,HO.$$

En soumettant l'un quelconque des sels précédents à des lavages avec de l'acide acétique froid, on obtient pour résidu un sel complètement insoluble, ayant pour formule :

$$Co^2O^3.2\,PO^5.HO(6\,AzH^3).$$

Enfin, en précipitant une solution étendue de nitrate lutéocobaltique par du pyrophosphate de potasse pur et en lavant à l'eau froide le précipité, on obtient des lamelles hexagonales mal formées, ayant pour composition :

$$2\,Co^2O^3.3\,PO^5(6\,AzH^3)^2 + 2\,HO \qquad \text{(Jörgensen).}$$

MÉTAPHOSPHATE LUTÉOCOBALTIQUE.

Le chlorhydrate lutéocobaltique fournit, quand on le traite par une solution de métaphosphate de soude, de petits cristaux jaune brun qui prennent naissance après quelques heures (Braun).

PERMANGANATE LUTÉOCOBALTIQUE.

Éq... $Co^2O^3.3Mn^2O^7.6AzH^3$.
At... $Co^2(MnO^4)^6.12AzH^3$.

On obtient ce sel en mélangeant en dissolution concentrée et chaude 1 équivalent de chlorure lutéocobaltique et 12 équivalents de permanganate de potasse, à une température qui ne doit pas dépasser 60 degrés. Le permanganate lutéocobaltique, très peu soluble, cristallise par refroidissement en même temps qu'un composé plus soluble qui se présente en lames hexagonales. On sépare ce dernier en le dissolvant par l'eau froide, on essore le permanganate et on le fait cristalliser de nouveau en le reprenant par l'eau à 60 degrés.

Il se dépose en petits octaèdres noirs brillants, solubles dans 1400 fois leur poids d'eau à zéro, plus solubles dans l'eau chaude qui les décompose partiellement. Il détone assez fortement quand on le chauffe et fait explosion par le choc. L'acide chlorhydrique concentré le transforme en chlorure de manganèse et en chlorure lutéocobaltique (Klobb).

CHLORURE PERMANGANO-LUTÉOCOBALTIQUE.

Éq... $Co^2O.Mn^2O^7.Cl^2.6AzH^3$.
At... $Co^2.2MnO^4.Cl^4.12AzH^3$.

On dissout 4 grammes de chlorure lutéocobaltique dans 60 à 70 centimètres cubes d'eau chaude, puis on ajoute 1 gramme de permanganate lutéocobaltique pulvérisé et on filtre rapidement. Il se dépose par refroidissement de petites lamelles noires qu'on lave avec la quantité d'eau strictement suffisante et qu'on sèche à 50 degrés.

Ce sont des cristaux hexagonaux aplatis, rouges ou bruns par transparence, noirs quand ils sont vus en masse, décomposables par l'eau qui enlève principalement les éléments du chlorure, mais sans les décomposer dans une solution de chlorure lutéocobaltique. Explosifs par la chaleur ou par le choc (Klobb).

BROMURE PERMANGANO-LUTÉOCOBALTIQUE.

Éq... $Co^2O.Mn^2O^7Br^2.6AzH^3$.
At... $Co^2.2MnO^4.Br^4.12AzH^3$.

On prépare ce sel en mélangeant 3 équivalents de permanganate de potasse avec 2 équivalents de bromure lutéocobaltique en dissolutions tièdes. Au bout

de six heures, on recueille les cristaux formés, on les traite comme les cristaux de chlorure avec lesquels ils sont isomorphes.

Ce sel est plus stable que le chlorure, et n'est pas décomposé par l'eau bouillante (Klobb).

COMBINAISON DU CHLORURE DE POTASSIUM AVEC LE CHLORURE ET LE PERMANGANATE LUTÉOCOBALTIQUE.

Éq... $Co^2(Mn^2O^7)^2Cl.6AzH.KCl$.
At... $Co^2.4MnO^4.Cl^2.2KCl.12AzH^3$.

Ce composé prend naissance en même temps que le permanganate lutéocobaltique et se dépose en larmes hexagonales. On l'obtient à l'état de pureté en mélangeant 1 équivalent de chlorure lutéocobaltique avec 3 équivalents de permanganate de potasse. On sépare les cristaux formés au bout de quelques heures, on les lave avec le moins d'eau possible et on les sèche à 50 degrés.

Il constitue de petites lames violettes ou noires, suivant l'épaisseur, d'un éclat gras analogue à celui du sesquioxyde de chrome. Il est très soluble dans l'eau, mais ce dissolvant le décompose en chlorure et en permanganate lutéocobaltiques ainsi qu'en chlorure de potassium. Il est explosif.

Le bromure de potassium et le chlorure d'ammonium donnent de semblables composés (Klobb).

COBALTICYANURE LUTÉOCOBALTIQUE.

Éq... $(Co^2.6AzH^3)Co^2(C^2Az)^6$.
At... $(Co^2.12AzH^3)Co^2Cy^{12}$.

Prismes brunâtres qui prennent naissance dans une solution chlorhydrique de nitrate lutéocobaltique, chauffée au bain-marie et additionnée de cobalticyanure de potassium (Jörgensen).

SELS D'OXYCOBALTIAQUE.

Les sels d'oxycobaltiaque prennent naissance par l'exposition à l'air des solutions ammoniacales des sels de protoxyde de cobalt. Ces solutions deviennent brunes et se recouvrent parfois de cristaux vert-olive. Les sels sont peu solubles dans l'ammoniaque et, quand on les traite par l'eau, ils commencent à se décomposer, en dégageant de l'oxygène, dès la température ordinaire; ils se décomposent bien plus rapidement dans l'eau chaude, en fournissant une liqueur très ammoniacale, et un sel basique vert de protoxyde et de peroxyde de cobalt. Ce sel peut se redissoudre, sous l'influence de l'air atmosphérique, en donnant un liquide brun, contenant un sel de cobaltiaque (Fremy).

L'hydrate d'oxycobaltiaque $Co^2O^2.5AzH^3.2HO$ n'est pas connu.

CHLORHYDRATE D'OXYCOBALTIAQUE.

Il se forme dans la solution brune, obtenue par l'oxydation à l'air, du chlorure de cobalt ammoniacal. Cette solution dégage de l'oxygène à l'ébullition ; quand on la sature par le sel ammoniac, elle laisse déposer de petits prismes jaunes, renfermant une certaine quantité de chlorhydrate de lutéocobaltiaque. Quand on met ce sel en contact avec l'eau, il dégage immédiatement de l'oxygène (Fremy).

SEL NOIR.

Le composé décrit par Fr. Rose sous le nom de *sel noir* peut être rapproché du chlorhydrate d'oxycobaltiaque.

Il accompagne tous les chlorhydrates précipités à froid, au moyen de l'acide chlorhydrique, des dissolutions ammoniacales de cobalt oxydé. Il se décompose s'il reste en présence de l'ammoniaque, ou si la solution ammoniacale est chauffée. Comme il est insoluble dans l'acide chlorhydrique étendu, il est facile de le séparer ainsi des autres chlorures, en particulier du chlorure roséocobaltique.

Pour le préparer, on rend légèrement acide la solution presque exempte d'ammoniaque; on attend une heure, pour laisser déposer le chlorure roséocobaltique, qui se forme seul si la solution ne contient pas beaucoup de sel ammoniac; on filtre, et on fait couler goutte à goutte, sur le liquide refroidi dans la glace, un égal volume d'acide chlorhydrique fumant. On lave à l'eau froide, puis à l'alcool absolu, pour enlever l'eau qui transformerait le sel en chlorure purpuréocobaltique.

Les cristaux sont microscopiques, gris violet, transparents, tantôt sous forme de prismes, tantôt sous forme d'octaèdres aigus. Examinés à la lumière polarisée, ils paraissent bleus quand les nicols sont parallèles, et jaune brun quand les nicols sont croisés.

Ils sont très hygroscopiques, aussi est-il très difficile de les obtenir avec une densité constante, qu'on les sèche dans le vide ou à 100 degrés. A 120 degrés, ils deviennent verdâtres; à 150 degrés, gris bleu, et laissent alors déposer une grande quantité d'oxyde de cobalt quand on les traite par l'eau. Ils sont peu solubles dans l'eau froide, la solution prend une teinte jaune-cannelle; elle est d'abord neutre, mais elle se colore bientôt en rouge et devient acide en donnant naissance à du chlorure purpuréocobaltique. Il faut environ 400 parties d'eau à 3 degrés pour dissoudre 1 partie de sel. Il se dissout, dans l'eau chaude, avec une couleur rouge foncé et une réaction acide; la dissolution répand une faible odeur de chlorure d'azote et il se sépare de l'hydrate d'oxyde de cobalt, tandis que la réaction devient alcaline. Chauffés avec l'acide chlorhydrique étendu, les cristaux dégagent du chlore et il se dépose pendant le refroidissement un peu de chlorure roséocobaltique, le sel ammoniac et le chlorure de cobalt restant en dissolution. L'acide chlorhydrique concentré l'attaque à peine ; il le rend

légèrement bleu à l'ébullition. L'acide nitrique le décompose à chaud en dégageant des vapeurs nitreuses. L'acide sulfurique étendu et froid le dissout faiblement, mais chaud il donne une solution rouge foncé, dont on peut précipiter le sel noir par l'acide chlorhydrique, en grande partie décomposé. L'acide sulfurique concentré le dissout en donnant un fort dégagement d'acide chlorhydrique et un liquide brun noir, dont on peut séparer par l'acide chlorhydrique le sel non transformé. L'ammoniaque le dissout facilement à une faible chaleur, l'acide chlorhydrique précipite à la longue le sel noir, accompagné de beaucoup de roséochlorhydrate.

Chauffés dans le vide, les cristaux perdent de 2,18 à 2,58 pour 100 d'azote ; 0,43 à 0,57 pour 100 d'azote et des traces d'hydrogène.

Les analyses correspondent à la formule complexe $C^9Cl^{11}O,Az^{16}H^{45}$ (F. Rose).

La formule simple qui s'adapterait le mieux aux données analytiques serait $Co^2Cl^3,Co^2OCl^2,7AzH^3$.

SULFATE D'OXYCOBALTIAQUE.

$$2CoO^2.2SO^3.5AzH^3 + 3HO.$$

Il prend naissance dans l'action lente de l'ammoniaque et de l'oxygène sur le sulfate de protoxyde de cobalt.

1° Pour le préparer, M. Fremy renferme dans un flacon bouché de l'ammoniaque et des cristaux de protoxyde de cobalt. Les cristaux se dissolvent lentement en absorbant l'oxygène de l'atmosphère du flacon. Il débouche de temps en temps le flacon pour introduire une nouvelle quantité d'air. De grands cristaux prismatiques se forment à la surface du liquide. On observe parfois de semblables cristaux dans les dissolutions ammoniacales de protoxyde de cobalt qui se sont oxydées et ont bruni à l'air (Fremy).

2° Une solution de protoxyde de cobalt contenant un excès d'acide sulfurique donne, quand on la traite par l'ammoniaque, un liquide rouge pâle clair qui, après avoir été agité, devient brun pâle après vingt-quatre heures et laisse déposer des cristaux en tables transparentes, tandis que le liquide redevient rouge pâle.

Ces cristaux sont des prismes brun-olive, non déliquescents ; solubles dans l'ammoniaque sans décomposition. Sous l'influence de l'eau, ils se décomposent en dégageant de l'oxygène. Ils possèdent du reste les mêmes réactions que le nitrate.

Ils contiennent 5,6 pour 100 d'oxygène dont 3,6 pour 100 se dégagent quand on les broie avec l'acide sulfurique étendu, et le reste forme du protoxyde de cobalt (Fremy).

Les diamides sulfophosphorées des métaux alcalins donnent, avec les sels de cobalt, un précipité bleuâtre (Gladstone et Holmes).

AZOTATE D'OXYCOBALTIAQUE.

$2(Co^2O^3AzO^5).5AzH^3 + HO.$

Une solution bien neutre de protoxyde de cobalt dans l'acide nitrique donne avec l'ammoniaque un précipité bleu, qui passe bientôt au vert. La liqueur, devenue brune à l'air, agitée avec ce précipité, le redissout, pour laisser déposer, quand elle est refroidie, des prismes bruns, transparents à quatre pans. Quand la solution contient un excès d'acide nitrique, elle donne avec l'ammoniaque un mélange rouge clair qui, agité à l'air, se transforme en un liquide brun (Gmelin).

Parfois les cristaux deviennent verts à la surface. Ils se dissolvent dans l'ammoniaque chaude et se déposent de nouveau en prismes assez volumineux. A l'air humide, ils deviennent déliquescents et se décomposent. Ils ne se dissolvent qu'en partie dans l'eau en donnant un dégagement d'oxygène; ce dégagement a lieu surtout dans l'eau chaude, il s'élève à 5,25 pour 100 du poids du sel, et est accompagné d'un dépôt d'hydrate d'oxyde de cobalt. A l'air, ils deviennent mats et rouges ; ils perdent de l'ammoniaque et attirent de l'acide carbonique.

A 200 degrés, ils détonent, dégagent de la vapeur d'eau, de l'ammoniaque et des vapeurs rutilantes et laissent un résidu d'oxyde brun Co^3O^4 (Fremy).

L'acide sulfurique les décompose à froid, dégage de l'oxygène et forme du sulfate d'ammoniaque et de protoxyde de cobalt. Sous l'influence de ce sel, l'acide sulfureux se transforme en acide sulfurique; l'acide chlorhydrique, par l'action de la chaleur, dégage du chlore et forme du sel ammoniac et du chlorure de cobalt. L'hydrogène sulfuré détermine un dégagement d'oxygène et la formation de sulfure de cobalt. L'acide oxalique fait dégager également de l'oxygène et forme de l'oxalate de protoxyde de cobalt. Il en est ainsi de la potasse, le liquide devient brun et, par une très faible élévation de température, dégage de l'ammoniaque et laisse déposer de l'hydrate d'oxyde de cobalt. Les solutions de ferrocyanure de potassium et des phosphates alcalins, suivant leur degré de concentration, mettent en liberté de l'oxygène ou de l'ammoniaque. Le sulfure d'ammonium donne un précipité noir sans dégagement sensible d'ammoniaque; l'alcool et l'éther n'ont pas d'action (Fremy). Une solution de nitrate de protoxyde de cobalt saturée d'ammoniaque et placée dans un tube rempli d'oxygène sur le mercure, absorbe une quantité de ce gaz égale à 1/2 équivalent environ pour 1 équivalent de cobalt, sans qu'il se produise de trouble apparent. Une solution saturée d'ammoniaque agitée à l'air dégage de l'azote quand on la chauffe, elle se colore en rouge mais reste claire (Gmelin). D'après Hess, elle pourrait être portée à l'ébullition sans se décomposer. A l'air libre elle devient rouge en cédant de l'ammoniaque et en attirant l'acide carbonique; elle laisse déposer de l'oxyde de cobalt. Sous l'influence de la potasse dès la température ordinaire, elle dégage de l'azote et laisse déposer de l'hydrate d'oxyde brun. Cependant Hess, Winkelbech et Beetz n'ont pas remarqué de dégagement gazeux dans ces circonstances, tandis que Gmelin, reprenant son expérience, a ajouté de la potasse au liquide brun en opérant sur la cuve à

mercure, il a toujours constaté un dégagement de gaz. L'acide nitrique et l'acide sulfurique froids mettent également l'oxygène en liberté en produisant une coloration rouge pâle. Outre la formule précédente donnée par M. Frémy, Beetz a proposé pour ce composé la formule $Co^2O^3 4AzO^5,4AzH^3$ et Gibbs la formule $2(CoO^2.AzO^5)4AzH^3+4HO$.

Cette dernière formule écrite en notation atomique devient :

$$CoO^2(AzH^3)^4(AzO^3)^2 + 2H^2O.$$

Elle peut être développée de la manière suivante :

$$\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\rangle Co \left\langle\begin{matrix}AzH^3.AzH^2.AzO^3\\AzH^3.AzH^3.AzO^3\end{matrix}\right. + 2H^2O.$$

(Gibbs).

SELS D'ERDMANN ET DE GIBBS.

En traitant par un excès de nitrite de potasse une solution de chlorure de cobalt, préalablement additionnée de sel ammoniac, Erdmann a obtenu un composé qui se dépose sous la forme d'aiguilles micacées, tirant sur le vert, puis des cristaux jaune brun, solubles dans l'eau. Ce composé est facile à purifier par cristallisation. Il parait être une *combinaison moléculaire d'un nitrite de peroxyde de cobalt ammoniacal avec le chlorhydrate d'ammoniaque* et répond à la formule :

$$Co^2O^3.3\,AzO^3.KO.AzO^3.2\,AzH^3.$$

(Erdmann).

Il jouit de la propriété remarquable de faire double décomposition avec les sels métalliques et les composés ammoniacaux du cobalt.

Traité par un sel d'ammoniaque ou le nitrate d'argent, il donne les sels :

$$Co^2O^3 3\,AzO^3.AzH^3HOAzO^3.2\,AzH^3, \quad \text{et} \quad Co^2O^3.3AzO^3.AgOAzO^3.2\,AzH^3.$$

dans lesquels le potassium du composé primitif est remplacé par l'argent ou l'ammonium.

En présence des sels des autres séries cobaltiques, il peut former des combinaisons métamériques qui semblent uniques dans la chimie. Gibbs a rendu compte, d'une manière simple, de la formation de ces composés complexes, au moyen des formules suivantes que nous transcrivons textuellement. Elles sont écrites en notations atomiques, et l'ammoniaque y est représentée par la lettre A, le radical AzO^2 de l'acide nitreux par la lettre X.

$$\underbrace{Co.A^6X^{\text{i}}Cl^2}_{\text{Sel flavocobaltique.}} + Co^2A^4X^2K^2 = 2KCl + \underbrace{Co^2A^8O^4(Co^2A^4X^8)}_{\text{Sel octaminique.}}.$$

$$Co^2A^8X^4(Co^2A^4X^8) = 2\,Co^2A^6X^6.$$

$$\underbrace{Co^2A^{10}X^2Cl^4}_{\text{Sel xanthocobaltique.}} + 2\,Co^2A^4X^2K^2 = 4\,KCl + \underbrace{Co^2A^{10}X^2(Co^2A^8X^2)^2}_{\text{Sel xanthocobaltique.}}$$

$$C^2A^{10}X^2(Co^2A^4X^8)^2 = 3\,Co^2A^6X^6.$$

$$\underbrace{Co^2A^{12}Cl^6}_{\text{Sel lutéocobaltique.}} + 3\,Co^2A^4X^2K^2 = 6\,KCl + Co^2A^{12}(Co^2A^4X^8)^3.$$

$$Co^2A^{12}(Co^2A^4X^8)^3 = 4\,Co^2A^6X^6.$$

Ces trois composés métamériques sont des sels cristallins bien caractérisés.

Il y a au moins deux autres composés de même formule. Le premier a été préparé et analysé par Erdmann ; le deuxième, par Sadtler. Ce dernier s'obtient en précipitant une solution de chlorure ou de nitrate lutéocobaltique par $Co^2(AzH^3)^{12}Na^6$.

$$Co^2A^{12}(AzO^3)^6 + Co^2X^{12}Na^6 = Co^2A^{12}(Co^2X^{12}) + 6\,NaAzO^3.$$
$$Co^2A^{12}(Co^2X^{12}) = 2\,Co^2A^6X^6.$$

Ce sel est anhydre, contrairement à ce que l'avait annoncé Sadtler.

On peut espérer obtenir encore deux sels métamères :

$$Co^2X^{12}(Co^2A^8X^4)^3 \quad \text{et} \quad (Co^2X^{12})^2(Co^2A^{10}X^2)^3.$$

Le sel d'Erdmann $Co^2(AzH^3)^4(AzO^2)^8K^2$ donne de beaux précipités cristallins avec les alcaloïdes, en particulier avec la strychnine et la brucine. Le radical Co^2X^{12} en donne de semblables.

ANALYSE DES COMPOSÉS DU COBALT.

CARACTÈRES DES SELS DE PROTOXYDE.

Le cobalt métallique se dissout lentement sous l'influence de la chaleur dans les acides étendus, en donnant des sels de protoxyde. Son meilleur dissolvant est l'acide nitrique. Le protoxyde, les hydrates d'oxyde et le carbonate se dissolvent également dans les acides, en donnant, par double décomposition, les sels correspondants. Les oxydes hydratés et le carbonate sont solubles dans le succinate d'ammoniaque et la solution portée à l'ébullition laisse dégager de l'ammoniaque.

Colorations. — Les sels insolubles sont ordinairement couleur de fleur de pêcher ou violets, les sels solubles sont rouges quand ils contiennent de l'eau de cristallisation et bleus quand ils sont anhydres. On observe fréquemment les changements de couleur et le passage de la teinte rouge à la teinte bleue dans les diverses opérations analytiques.

C'est le chlorure qui offre surtout cette propriété remarquable; quand on dissout un sel de cobalt dans l'acide chlorhydrique concentré en excès, on obtient une dissolution verte et cette coloration est si sensible que l'on peut reconnaître, d'après Chancel, 1/20 de milligramme de cobalt dans un centimètre cube d'eau.

Procédés pour reconnaître des traces de sels de cobalt. — On arrive au même résultat en faisant passer du gaz chlorhydrique dans l'eau contenant en dissolution des traces d'un sel de cobalt, trop faibles pour lui donner la moindre teinte; cette dissolution prend bientôt, sous l'influence de l'acide, une couleur verte très prononcée.

Quand le cobalt se trouve en *petite quantité en présence* du nickel, pour le caractériser, on traite la solution contenant les deux métaux par la potasse, et on chauffe le précipité, sans l'avoir lavé, avec une lessive de potasse très concentrée, qui dissout le cobalt en produisant une coloration bleue (Reichel).

Les dissolutions neutres sont ordinairement rouges par suite de la présence des sels hydratés; si on les évapore, elles deviennent bleues avant que l'évaporation ne soit terminée, les sels étant passés à l'état anhydre. Elles reprennent la coloration rouge dès qu'on ajoute de l'eau.

Les sels à acide volatil portés au rouge perdent leur acide à cette température, à l'exception du sulfate, qui ne se décompose pas entièrement.

Déplacement du cobalt par les métaux. — Le cobalt est déplacé de ses solutions salines, à l'état métallique, par le zinc et le cadmium et, d'après

Roussin, par le magnésium. Toutefois, le zinc et le cadmium ne décomposent pas complètement le chlorure, et presque pas le nitrate, même par un contact prolongé (Fischer). A la température d'ébullition, le zinc précipite tout le cobalt du chlorure ou du sulfate, sous la forme d'un dépôt noir pulvérulent (Becquerel).

Les sels neutres rougissent faiblement le papier de tournesol.

ACTION DES RÉACTIFS.

Au point de vue analytique, le cobalt se range à côté du fer dans le groupe des métaux qui précipitent en solution alcaline par le sulfhydrate d'ammoniaque.

La *potasse* donne avec les sels de cobalt un précipité bleu qui devient vert ou bleu grisâtre sale sous l'influence de l'air; une partie de ce précipité se transforme ainsi en sesquioxyde. A l'abri de l'air, le précipité bleu devient spontanément d'un rouge sale et forme un hydrate d'oxyde. La production de cet oxyde a lieu à chaud, lorsqu'on n'a pas complètement évité l'accès de l'air. Si on laisse pendant quelque temps le précipité bleu en contact avec la liqueur, il devient d'un rouge pâle même à la température ordinaire. Recueilli sur le filtre, du bleu il passe au vert. L'hydrate d'oxyde de cobalt est complètement insoluble dans un excès de dissolution potassique. Quand la dissolution de chlorure de cobalt contient un peu de sesquichlorure, l'hydrate de potasse produit un précipité d'une couleur foncée.

Une petite quantité d'*ammoniaque* produit dans une dissolution de cobalt un précipité bleu, combinaison basique qui, par un contact prolongé avec l'ammoniaque à l'abri de l'air, devient rouge rosé, constituant ainsi un hydrate d'oxyde de cobalt. Cette transformation se fait plus lentement que celle du précipité formé par la potasse. Au contact de l'air, le précipité prend parfois une teinte verte. Si l'on ajoute encore plus d'ammoniaque, le précipité se dissout en formant une liqueur rouge brun. Cette dissolution est toujours plus foncée à la surface où s'exerce l'action de l'air. Elle absorbe l'oxygène et se recouvre, quand elle est concentrée, d'une pellicule brune constituée par un des sels d'oxycobaltiaque de M. Frémy. Si on ajoute de l'eau froide, ce sel se décompose en dégageant de l'oxygène et en laissant déposer un sel jaune lutéocobaltique. Cette décomposition est beaucoup plus rapide à la température d'ébullition. La potasse ne précipite qu'à l'ébullition la dissolution du sel lutéocobaltique, en déterminant le départ de l'ammoniaque et la formation de sesquioxyde de cobalt Co^2O^3 ; le sulfure d'ammonium précipite du sulfure de cobalt.

Quand on traite par un acide une dissolution ammoniacale d'oxyde de cobalt oxydée après une exposition de plusieurs jours à l'air, il se forme des sels roséocobaltiques. Si elle contient du chlorure d'ammonium et si on la sature par l'acide chlorhydrique, il se forme du chlorure roséocobaltique ou purpuréocobaltique, qu'on peut séparer au moyen de l'acide chlorhydrique de toutes les autres dissolutions ammoniacales oxydées du cobalt; le chlorure

roséocobaltique étant insoluble dans l'acide chlorhydrique et dans l'eau chargée de chlorure d'ammonium. (Voy. les composés ammoniacaux du cobalt.)

Le *carbonate neutre de potasse* ou de *soude* détermine dans les dissolutions d'oxyde de cobalt la formation d'un précipité rose rouge composé de carbonate et d'hydrate de protoxyde de cobalt. Ce précipité ne prend pas la couleur rouge de chair comme celui formé par la potasse. A l'ébullition, il se dégage de l'acide carbonique, et la couleur devient violette ou bleue quand il y a un excès de carbonate de potasse. La couleur du précipité passe au vert, quand l'ébullition est prolongée au contact de l'air. Plus la dissolution de cobalt est étendue et plus on la chauffe, moins le précipité contient d'acide carbonique.

Une dissolution de *bicarbonate de potasse* produit dans les dissolutions neutres d'oxyde de cobalt un dégagement d'acide carbonique, en même temps qu'il se forme un précipité rose rouge ; la liqueur reste rougeâtre et ne se décolore qu'après un temps très- long. Au bout de quelque temps, le précipité se transforme en un agrégat de petits cristaux de couleur rose rouge, qui sont formés par une combinaison de carbonate neutre de cobalt avec le bicarbonate de potasse et l'eau. Il se forme parfois, après quelque temps, un précipité compact amorphe, composé de carbonate neutre de cobalt avec une très faible quantité d'hydrate de cobalt. C'est cette combinaison qui prend naissance quand on verse du bicarbonate de soude dans une dissolution neutre de cobalt. (Voy. les travaux de Deville et de Debray sur les carbonates de cobalt.)

Le *cyanure de potassium* produit dans les solutions de sels de protoxyde un précipité rouge brun ou blanc brunâtre soluble dans un excès du précipitant. La solution, d'abord couleur vert de prairie, devient avec le temps brun pâle. Le sulfhydrate d'ammoniaque ne précipite pas une telle liqueur, mais l'acide chlorhydrique y produit un précipité blanc rougeâtre soluble dans la potasse.

Si on la fait bouillir, après avoir ajouté une ou deux gouttes d'acide chlorhydrique pour mettre en liberté un peu d'acide cyanhydrique, ou si on la traite à froid par un courant de chlore après l'avoir rendue alcaline par la potasse ou la soude, il se forme du cobalticyanure de potassium ($K^3Co^2Cy^6$), dont la dissolution n'est plus précipitée par les acides, ce qui permet de distinguer nettement le cobalt du nickel.

L'addition d'azotite de potasse et d'acide azotique fait prendre à cette liqueur non modifiée une teinte rouge-sang, ou rose orangé, dans les liqueurs étendues, due à la formation d'un nitrocyanure de cobalt et de potassium.

Quand on l'agite à l'air après l'avoir traitée par la soude, elle absorbe de l'oxygène et se colore en brun, ce qui n'a pas lieu avec les sels de nickel (Braun).

Le *carbonate d'ammoniaque* donne, dans les dissolutions neutres d'oxyde de cobalt, un précipité rouge de carbonate de cobalt, qui est soluble dans un excès du précipitant et dans le chlorure d'ammonium. La dissolution est rouge et ne brunit pas par le contact de l'air ; on constate qu'à la longue elle rougit un peu à la surface. En présence du chlorure d'ammonium, le carbonate d'ammoniaque ne donne pas de précipité.

Une dissolution de *phosphate de soude* donne, dans les dissolutions neutres de cobalt, un précipité bleu de phosphate de cobalt qui se dissout quand on ajoute un excès de solution cobaltique ; la dissolution est rouge. A l'ébullition, il se forme un précipité rouge qui se redissout complètement par le refroidissement.

Le *carbonate de baryte* ne précipite pas à la température ordinaire les dissolutions de cobalt. Mais après un temps très long, la plus grande partie de l'oxyde de cobalt d'une dissolution de sulfate est précipitée, en sorte que la dissolution est presque incolore. Il n'en est pas de même d'une dissolution de chlorure de cobalt, mais si l'on fait bouillir pendant longtemps et d'une manière continue, tout l'oxyde de cobalt est précipité.

Lorsqu'on mélange l'*oxyde puce de plomb* avec une dissolution de sel de cobalt, ce métal est presque complètement précipité à l'état de sesquioxyde au bout de quelque temps ; la chaleur hâte la précipitation.

Une dissolution d'*acide oxalique* ne produit pas immédiatement de trouble dans les dissolutions neutres d'oxyde de cobalt; mais au bout de quelque temps, il se forme un précipité blanc d'oxalate de cobalt, légèrement teinté de rouge. Le précipité s'accroît peu à peu, et après quelque temps la liqueur surnageante devient incolore et ne contient plus de cobalt en dissolution. L'*oxalate de cobalt* se dissout dans l'ammoniaque, ainsi que dans le carbonate et le succinate d'ammoniaque. La dissolution ammoniacale, de couleur rose rouge, ne dépose qu'au bout d'un temps très long, au contact de l'air, un précipité d'oxalate de cobalt.

Le *ferrocyanure de potassium* produit dans les dissolutions de cobalt un précipité vert de ferrocyanure de cobalt, qui devient bientôt gris. Il est insoluble dans l'acide chlorhydrique.

Le *ferricyanure de potassium* forme dans les dissolutions de cobalt un précipité brun rougeâtre de ferricyanure de cobalt, insoluble dans l'acide chlorhydrique.

Dans les dissolutions de cobalt contenant un peu d'acide tartrique ou citrique et de l'ammoniaque, une faible quantité de ferricyanure de potassium fait prendre au liquide une teinte rouge jaune foncée, si la dissolution est assez concentrée, et rosée si elle est très étendue (Skey). Cette réaction sensible permet de reconnaître facilement le cobalt en présence du nickel.

Le *sulfocarbonate de potasse*, dans les solutions de sels de protoxyde rendues alcalines par l'ammoniaque, détermine une coloration variant du brun au noir, si elles sont assez concentrées, et qui est jaune vineux, quand elles sont étendues.

L'*hydrogène sulfuré* ne produit pas immédiatement de précipité dans les dissolutions neutres de cobalt, si l'acide du sel n'est pas un acide faible, comme l'acide acétique. Quand la liqueur est bien neutre, elle noircit, et il se forme au bout de quelque temps un léger précipité noir de sulfure. L'acétate de cobalt n'est pas précipité, ou l'est difficilement en présence de l'acide en excès, mais il suffit de neutraliser par l'ammoniaque une partie de cet acide, pour obtenir dans une liqueur encore acide un abondant précipité de sulfure.

En présence d'un acide fort, les solutions de cobalt ne sont aucunement

troublées par l'hydrogène sulfuré. Le sulfure de cobalt n'est pas soluble dans l'acide chlorhydrique étendu.

Le *sulfure d'ammonium* produit dans les dissolutions neutres d'oxyde de cobalt un précipité noir de sulfure de cobalt insoluble dans un excès de précipitant et qui se dépose complètement. Il est très peu soluble dans l'acide chlorhydrique étendu et dans les alcalis et les carbonates alcalins. Quand on ajoute à une dissolution neutre de cobalt une dissolution de persulfure de potassium, on obtient une dissolution foncée brun chocolat. Lorsqu'on fait fondre l'oxyde de cobalt avec du carbonate de soude et un excès de soufre, et lorsqu'on traite la masse fondue par l'eau, on obtient une dissolution jaune de sulfure de sodium qui ne retient pas de sulfure de cobalt en dissolution. Ce dernier reste complètement à l'état de dépôt insoluble.

L'*azotite de potasse* précipite le cobalt dans les dissolutions de sels de protoxyde à l'état d'*azotite double de potasse et de cobalt* (St-Evre). Ce corps est jaune et cristallin. Pour l'obtenir, il faut ajouter de l'azotite en quantité suffisante, puis de l'acide acétique jusqu'à réaction fortement acide, et exposer le tout à une douce chaleur.

La précipitation s'effectue rapidement avec les solutions concentrées ; mais avec les solutions étendues elle ne devient complète qu'au bout de quelques jours. Le précipité est assez soluble dans l'eau pure, peu soluble dans les dissolutions des sels de potasse et dans l'alcool, et insoluble en présence de l'azotite de potasse. Bouilli avec une petite quantité d'eau, il se transforme en un liquide rouge, qui reste clair par le refroidissement, et dans lequel les alcalis précipitent du protoxyde de cobalt hydraté. Cette réaction permet de séparer facilement le nickel du cobalt.

Tous les sels de colbalt solubles dans l'eau sont transformés par la calcination en sels insolubles ; toutefois, le sulfate peut être soumis à une très forte chaleur et rester en partie soluble.

Les sels de cobalt insolubles sont presque tous solubles dans l'acide chlorhydrique et dans l'acide azotique. En saturant la dissolution par la potasse ou mieux par l'ammoniaque, on précipite la combinaison de cobalt insoluble dans l'eau, qui se redissout généralement dans un excès d'ammoniaque. Si la dissolution est très acide, il ne se forme pas de précipité par la saturation au moyen de l'ammoniaque, parce que le sel ammoniacal formé empêche la précipitation ; mais le sulfure d'ammonium produit alors immédiatement un précipité noir de sulfure de cobalt, qui se distingue facilement des sulfures de fer et de nickel précipités noirs qui se forment dans les mêmes circonstances.

Le protoxyde de cobalt, même lorsqu'il a été calciné, décompose à chaud la dissolution de chlorure d'ammonium avec dégagement d'ammoniaque; il forme ainsi une dissolution rouge clair ou bleu verdâtre quand elle est concentrée. La présence du sesquioxyde dans le protoxyde est décelée par le dépôt noir qui se forme. Ce dépôt se compose de sesquioxyde mélangé avec un peu de protoxyde entraîné. Le sesquioxyde se convertit en protoxyde sous l'influence du chlorhydrate d'ammoniaque. Pour obtenir ce résultat, on évapore la solution à plusieurs reprises, et on chauffe légèrement le mélange de manière à volatiliser un peu de chlorure d'ammonium.

Le protoxyde et ses sels, chauffés fortement avec l'acide phosphorique sirupeux forment une masse bleue à chaud qui rougit par refroidissement ; elle se dissout dans l'eau avec une coloration rouge. Cette solution n'est pas précipitée par l'ammoniaque qui, ajouté en excès, lui donne une teinte violette, mais elle est précipitée par le sulfure d'ammonium ; la potasse donne également un précipité bleu.

Le cyanure de potassium fondu avec l'oxyde de cobalt ne réduit l'oxyde que partiellement en formant une masse spongieuse et magnétique, l'eau extrait de cette masse du cobalticyanure de potassium.

Les subtances organiques non volatiles, l'acide tartrique, en particulier, empêchent la précipitation du cobalt par les alcalis.

RÉACTIONS PAR VOIES SÈCHES.

Au *chalumeau*, de très faibles quantités de sels de cobalt colorent le borax et le sel de phosphore en bleu foncé, tant à la flamme réductrice qu'à la flamme oxydante. Quand la quantité de sel de cobalt est trop forte, la perle paraît noire. En aplatissant ou en pulvérisant cette perle, on peut reconnaître la couleur bleue. A la lumière d'une bougie, la couleur de la perle paraît violette.

Quand la substance contient du manganèse en même temps que du cobalt, la perle est violette, mais l'influence du manganèse disparaît au feu de réduction et la perle prend ainsi une teinte bleue. La présence du fer donne une coloration verte (Berzélius, Plattner).

Sur le *charbon*, les sels de cobalt traités par la soude sont réduits à l'état de poudre grise, magnétique de cobalt métallique.

CARACTÈRES DES SELS DE SESQUIOXYDE.

Le sesquioxyde de cobalt est noir et possède des reflets métalliques. Il se dissout dans l'acide chlorhydrique concentré bouillant et détermine ainsi un dégagement de chlore. Le dégagement de ce gaz permet de reconnaître la présence de petites quantités de sesquioxyde mélangées au protoxyde.

Les hydrates de sesquioxyde se dissolvent dans l'acide sulfurique, l'acide nitrique et l'acide phosphorique, en passant à l'état de sels de protoxyde et en perdant de l'oxygène d'une manière presque insensible. L'acide chlorhydrique l'attaque à froid et la solution répand nettement l'odeur du chlore ; à chaud tout le métal passe à l'état de protochlorure, et il se dégage du chlore.

L'acide oxalique le dissout aussi avec dégagement d'acide carbonique et en le réduisant partiellement au minimum. L'acide acétique seul le dissout lentement, sans le réduire, et la solution garde une couleur brun foncé.

On peut transformer le protoxyde de cobalt en sesquioxyde en faisant passer

dans la solution un courant de chlore, ou plus simplement en ajoutant du chlorate de potasse et de l'acide chlorhydrique et en chauffant à une douce chaleur. La couleur rouge de la solution se modifie et devient brune; quand elle répand l'odeur du chlore, elle contient du sesquioxyde.

La *potasse* précipite la solution en brun noir foncé.

L'*ammoniaque* la colore en rouge brun.

Les *carbonates alcalins* donnent une teinte verte à la dissolution et précipitent un peu de sesquioxyde.

Avec le *bicarbonate de soude* le précipité est plus abondant.

Le *carbonate de baryte* précipite le sesquioxyde à la température ordinaire, et la précipitation est complète si la dissolution est étendue et si elle est fortement saturée de chlore. Sinon, la dissolution reste un peu rougeâtre.

L'*acide oxalique* précipite lentement de l'oxalate de cobalt.

L'*hydrogène sulfuré* ne produit pas de précipité, mais il réduit les solutions qui, sous son influence, reprennent une teinte rose rouge; il se forme en même temps un abondant dépôt de soufre.

Le *sulfure d'ammonium* donne un précipité de sulfure comme dans les dissolutions des sels de protoxyde.

Sous l'influence d'une petite quantité de ferrocyanure de potassium, la solution acétique de sesquioxyde faiblement étendue se trouble et se colore, une plus grande quantité de ferrocyanure détermine un précipité bleu sale qui devient bleu pur par l'ébullition; un grand excès de ferrocyanure produit un précipité verdâtre.

Le *ferricyanure de potassium* détermine un précipité brun rougeâtre qui se forme lentement dans les dissolutions étendues et qui, par l'ébullition, devient vert foncé (Remelé).

Le précipité obtenu au moyen du ferrocyanure de potassium, traité par l'ammoniaque, se transforme en une masse de couleur violet foncé. Ce changement de couleur est à peine sensible à l'abri de l'air.

Une solution saturée de *chlorure de chaux* chauffée avec une petite quantité de sesquioxyde de cobalt, 0,5 pour 100 ou même moins, se décompose d'une manière continue en donnant un dégagement d'oxygène. On détermine la formation du peroxyde en versant quelques gouttes d'un sel de cobalt dans la liqueur : il peut servir indéfiniment. Le chlorure de chaux se transforme complètement en chlorure de calcium (Fleitmann).

DOSAGE DU COBALT.

On dose le cobalt en le précipitant sous forme d'*hydrate de protoxyde*, de *sulfure* et d'*azotite double de cobalt et de potassium*.

Il est pesé à l'état *métallique* ou à l'état de *sulfate*. On le pèse aussi quelquefois à l'état de *sulfure* ou d'*azotite double*, rarement à l'état d'*oxyde* ou de *peroxyde*.

PRÉCIPITATION SOUS FORME D'HYDRATE DE PROTOXYDE.

1° *Par la potasse.* — Dans une solution azotique ou chlorhydrique rendue ammoniacale, on verse une dissolution concentrée de potasse pure, en excès par rapport aux acides contenus dans la liqueur. On chauffe à l'ébullition jusqu'à ce que l'ammoniaque soit entièrement chassé. Le cobalt est alors complètement précipité, à l'état de protoxyde hydraté, insoluble dans une liqueur alcaline.

Le précipité volumineux possède d'abord une couleur bleue et contient un sel basique ; il devient vert en absorbant de l'oxygène et se modifie par l'action prolongée de la chaleur en prenant une teinte rose rouge sale. On le lave à l'eau chaude, on le dessèche, on le calcine, ce qui le rend noir, et on le pèse.

Comme il est gélatineux et difficile à débarrasser par lavage du sel basique qu'il retient ou de l'acide sulfurique qu'il a entraîné quand il a été précipité dans une liqueur contenant cet acide, il est préférable de le transformer en sesquioxyde, en faisant arriver un courant de chlore dans la liqueur alcaline : la transformation est achevée en quelques minutes quand on opère à une température voisine de 100 degrés. On reconnaît aisément à l'aspect grenu et à la couleur noire de la partie soluble quand la réaction est terminée. Il est essentiel que la liqueur reste alcaline jusqu'au moment où l'on cesse de faire arriver du chlore. Ce gaz agit, en effet, sur le sesquioxyde de cobalt dès que la potasse libre est saturée, et le dissout lentement. Le sesquioxyde de cobalt se dépose avec lenteur ; on doit attendre qu'il soit bien rassemblé, décanter la liqueur, la remplacer par de l'eau pure, chauffer à l'ébullition pendant plusieurs heures, laisser de nouveau le sesquioxyde se rassembler, et continuer ainsi les lavages par décantation jusqu'à ce qu'on ait enlevé au peroxyde la totalité des sels alcalins dont il est imprégné au moment de sa formation. On constate que ce but est atteint en évaporant une partie de la liqueur, qui ne doit pas laisser de résidu sensible.

Le sesquioxyde est ensuite reçu sur un filtre taré, lavé à l'eau bouillante encore plusieurs fois, séché à 100 degrés et pesé. Il contient 82,25 pour 100 de sesquioxyde anhydre.

Ce procédé peut donner un résultat très exact, si les précautions précédentes sont bien observées ; dans tous les cas, il est prudent de vérifier le dosage en pesant le cobalt sous un autre état chimique (Rivot).

2° *Précipitation par les carbonates alcalins.* — Le carbonate de potasse et celui de soude ne précipitent pas l'oxyde de cobalt aussi complètement que l'hydrate de potasse, même lorsqu'on fait bouillir les dissolutions et qu'elles ne contiennent pas de sels ammoniacaux ; mais on peut arriver, en prenant des précautions convenables, à précipiter le protoxyde de cobalt par les carbonates alcalins assez complètement pour que la liqueur filtrée ne précipite plus par le sulfure d'ammonium. Il faut ajouter à la dissolution un excès de carbonate

alcalin, évaporer le tout à siccité et calciner légèrement le résidu de la dessiccation; on reprend par l'eau la masse calcinée pour enlever les sels alcalins.

Quand les dissolutions colbatiques contiennent de l'ammoniaque et des sels ammoniacaux, cette méthode devient compliquée, et il se forme, après la calcination, des composés qui ne sont pas précipités par l'hydrate de potasse; il faut alors recourir à la précipitation par le sulfure d'ammonium.

PRÉCIPITATION DU COBALT A L'ÉTAT DE SULFURE.

1° *Par l'ammoniaque et le sulfhydrate d'ammoniaque.* — On verse dans la liqueur de l'ammoniaque et un excès de sulfhydrate; on agite vivement pendant quelques minutes; on bouche la fiole ou le vase à précipité et on attend que le sulfure de cobalt soit entièrement déposé. On décante la liqueur et on lave avec de l'eau légèrement chargée de sulfhydrate; on agite encore pendant quelques minutes, on décante la liqueur claire et on reçoit le sulfure sur un filtre. Il est inutile de multiplier les lavages, mais il est indispensable d'employer pour ceux-ci de l'eau faiblement teintée par le sulfhydrate. Il est essentiel de verser dans la liqueur acide, avant l'addition du sulfhydrate, la quantité d'ammoniaque strictement suffisante pour neutraliser les acides, le sulfure de cobalt imprégné d'ammoniaque s'altérant facilement à l'air.

Comme le sulfure de cobalt retient par adhérence des sels ammoniacaux et notamment du sulfhydrate, il est nécessaire, avant de le peser, de le soumettre à la calcination. Quand il a été desséché à l'étuve de 100 degrés, on le détache du filtre, dont on fait les cendres à part, puis on verse cendres et précipité dans un creuset de porcelaine avec une petite quantité de soufre pulvérisé. On chauffe ce creuset au rouge à l'abri de l'air. Pour atteindre ce résultat, on peut employer la disposition suivante: on place le creuset de porcelaine dans un creuset de terre plus grand et on garnit l'intervalle entre les deux couvercles de morceaux de charbon : la calcination est d'abord conduite avec lenteur, afin que les sels ammoniacaux et le soufre en excès puissent être expulsés sans entraîner de sulfure de cobalt; on chauffe ensuite pendant dix minutes au rouge presque vif. En opérant ainsi, on obtient le sulfure métallique parfaitement pur, répondant rigoureusement à la formule CoS, on n'a pas à craindre de pertes appréciables : le dosage est très exact (Rivot).

L'augmentation de poids peut être considérée comme représentant le poids du sulfure CoS, qui contient 64,76 pour 100 du métal.

D'après Rose, on ne peut pas peser le cobalt à l'état de sulfure. De nombreuses expériences ont démontré que, en calcinant ce sulfure dans une atmosphère d'hydrogène, en ajoutant ou non de petites quantités de soufre, ou dans une atmosphère d'hydrogène sulfuré ou de gaz carbonique, on ne peut obtenir le cobalt à un degré constant de sulfuration pour déduire avec certitude la quantité de métal. Suivant la température à laquelle la calcination a été faite, on obtient les sulfures CoS^2,Co^2S^3,CoS, et même au rouge blanc Co^2S, ou des mélanges de ces sulfures. On doit donc transformer le sulfure de cobalt de manière à pouvoir l'amener à l'état métallique.

2° *Précipitation par l'hydrogène sulfuré.* — Le cobalt ne peut être précipité par l'hydrogène sulfuré dans une dissolution qui contient d'autres acides que l'acide acétique, à l'état de liberté. On neutralise d'abord l'acide azotique ou l'acide chlorhydrique par l'ammoniaque, et on sature l'excès de cet alcali par l'acide acétique jusqu'à ce que la liqueur rougisse faiblement le papier de tournesol. On fait ensuite arriver un courant rapide d'hydrogène sulfuré, en ayant soin d'agiter très fréquemment à mesure que le sulfure métallique se dépose. Quand la liqueur est saturée d'hydrogène sulfuré, on recouvre le vase à précipité et on laisse le gaz agir pendant au moins vingt-quatre heures, en agitant très fréquemment, pour qu'une partie du sulfure de cobalt ne reste pas adhérente aux parois du vase. On décante la liqueur et on lave le sulfure par décantation avec de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré, en agitant vivement pendant quelques minutes; on parvient presque toujours à détacher ainsi des parois le sulfure qui est adhérent. On recueille le précipité sur un filtre et on le sèche à 100 degrés, on le calcine comme dans le cas précédent.

Si, malgré les précautions recommandées, il était demeuré du sulfure adhérent au vase, on le dissoudrait dans quelques gouttes d'acide azotique et on le précipiterait par l'ammoniaque et le sulfhydrate; on joindrait le précipité à celui qui se trouve sur le filtre et que l'on garantit autant que possible du contact de l'air en tenant le filtre plein d'eau chargée d'acide sulfhydrique.

La précipitation par l'hydrogène sulfuré en présence de l'acide acétique est moins complète que celle par l'ammoniaque et le sulfhydrate d'ammoniaque.

Quand la liqueur contient de l'acide sulfurique, il faut laver le sulfure précipité un assez grand nombre de fois pour le dépouiller entièrement du sulfate d'ammoniaque, ou dissoudre le sulfure dans l'acide chlorhydrique additionné de quelques gouttes d'acide azotique et le précipiter de nouveau par le sulfhydrate.

Quand elle contient de l'acide phosphorique, cet acide passe à l'état de phosphate d'ammoniaque sous l'influence de l'ammoniaque et du sulfhydrate; pour débarrasser le sulfure de ce phosphate, on le lave une seule fois par décantation, et on le dissout dans l'eau régale faible, mais riche en acide chlorhydrique et on recommence la précipitation par l'ammoniaque et par le sulfhydrate. Ce second précipité se lave rapidement sans exiger un bien grand volume de liquide.

Quand on précipite le cobalt dans une liqueur qui contient de l'acide arsénique, le précipité peut retenir un peu d'arsenic à l'état de sulfoarséniate de cobalt; pour achever la séparation du cobalt et de l'arsenic, on redissout dans l'eau régale chlorhydrique le premier précipité, lavé une seule fois par décantation, avec de l'eau chargée de sulfhydrate, et on recommence la précipitation. Le cobalt est pesé à l'état de sulfure et calciné à l'abri du contact de l'air.

PRÉCIPITATION SOUS FORME D'AZOTITE DOUBLE DE COBALT ET DE POTASSE.

La dissolution de sel de protoxyde ne doit pas être trop étendue; on la neutralise par la potasse en léger excès, et on ajoute de l'acide acétique de façon à

redissoudre le précipité qui se forme, puis une solution concentrée d'azotite de potasse acidulée avec l'acide acétique.

Le précipité a d'abord une teinte brunâtre, mais il devient jaune et cristallin, surtout quand on le chauffe légèrement (Fischer et St-Evre).

D'après les analyses de St-Evre et de Stromeyer, ce sel, séché à 100 degrés, a pour composition :

$$Co^2O^3.2AzO^3 + 2KO.AzO^3 + 2HO.$$

Il se dissout notablement dans l'eau, mais il est insoluble dans une solution d'acétate neutre de potasse ou acidulée d'acide acétique. Il ne se dissout pas dans ces solutions additionnées d'azotite de potasse, pas davantage dans une solution d'azotite de potasse, et pas du tout dans l'alcool à 80 pour 100. Quand on le lave avec de l'eau, ou avec une dissolution d'acétate de potasse, il dégage constamment du bioxyde d'azote, ce qui n'a pas lieu quand on ajoute un peu d'azotite de potasse au liquide laveur. La combinaison est difficilement décomposée par la lessive de potasse, mais facilement par la lessive de soude ou l'eau de baryte. Il se sépare de l'oxyde brun de cobalt hydraté. En humectant avec de l'acide sulfurique monohydraté et en chauffant au rouge, on obtient le composé $2(CoO,SO^3)+3(KO,SO^3)$: il faut avoir soin d'ajouter à la fin un peu de carbonate d'ammoniaque. Il est assez difficile de chasser tout l'excès d'acide sans décomposer une partie du sulfate de protoxyde de cobalt. L'azotite double de cobalt et de potasse se dissout dans l'acide chlorhydrique, et la lessive de potasse précipite dans cette dissolution tout le cobalt, à l'état d'hydrate de protoxyde, parfois d'oxyde salin.

DOSAGE DU COBALT A L'ÉTAT MÉTALLIQUE.

Ce mode de dosage est, d'après M. Frémy, le seul qui soit exact (Frémy, *Recherches sur le cobalt*).

On peut réduire directement à l'état métallique au moyen d'un courant d'hydrogène sec le chlorure et le nitrate de protoxyde de cobalt, pourvu que ces sels soient exempts d'acide sulfurique et d'alcali. Pour cela, on évapore les solutions à siccité dans un creuset de porcelaine taré, que l'on recouvre d'un couvercle percé à son centre d'un trou dans lequel passe un petit tube de porcelaine ou de platine par lequel arrive le courant d'hydrogène sec. On chauffe d'abord doucement en faisant passer le courant et on augmente progressivement la température jusqu'à ce que le rouge vif soit atteint. Quand on juge la réduction achevée, on laisse refroidir et on pèse le creuset, on recommence l'opération pour s'assurer que le poids demeure constant.

On réduit de la même façon le cobalt précipité à l'état d'oxyde hydraté, de sulfure, ou d'azotite double de cobalt ou de potasse.

Au lieu d'opérer la réduction dans un creuset, comme Rose l'a indiqué, il peut être plus avantageux et plus sûr de placer la matière dans une nacelle et d'enfermer celle-ci dans un tube de porcelaine dans lequel circule un courant d'hydrogène.

Si on effectue la réduction à une température trop faible, le cobalt résultant peut être pyrophorique.

Il en est ainsi, d'après Rose, quand le précipité de cobalt renferme des matières étrangères et principalement de l'alumine; il est alors pyrophorique au contact de l'air, même quand il a été chauffé fortement.

Il serait sans doute à propos de rappeler ici les expériences assez récentes de M. Moissan sur le fer pyrophorique; ces expériences établissent que le fer réduit doit la propriété de s'enflammer à la présence d'un sous-oxyde qui se forme surtout quand la température de réduction ne dépasse pas le rouge sombre. Un fait analogue pourrait se produire avec le cobalt.

Rose recommande de prendre les précautions suivantes :

Après avoir pesé le métal réduit, on le lave avec de l'eau et l'on extrait ainsi un peu d'oxyde alcalin. On continue les lavages jusqu'à ce que l'eau ne bleuisse plus le papier de tournesol. On dessèche le métal et on le calcine dans un courant d'hydrogène. On constate après ces opérations une légère perte de poids, qui peut s'élever jusqu'à 2 millièmes du poids primitif. Le métal peut aussi contenir une petite quantité de soufre provenant de la réduction de l'acide sulfurique ou des sulfates. Aussi pour que cette quantité soit excessivement faible, il ne faut pas faire bouillir trop longtemps le précipité avec la liqueur et bien laver ce précipité.

DOSAGE DU COBALT A L'ÉTAT DE SULFATE.

Quand le cobalt est en dissolution, on évapore directement la solution en chauffant avec précaution et en élevant graduellement la température, que l'on pousse à la fin jusqu'au rouge sombre et que l'on maintient pendant un quart d'heure.

On doit faire cette évaporation dans un creuset ou dans une capsule de platine, ou si la quantité de liquide est trop considérable pour cela, on réduit d'abord le volume primitif jusqu'à ce qu'il puisse être contenu dans le vase de platine, dans lequel l'évaporation doit être achevée.

Quand on élève trop rapidement la température, il arrive que les bords du vase noircissent: on humecte la substance avec l'acide sulfurique, on sèche et on calcine de nouveau, en prenant plus de précautions.

On peut doser de la sorte tous les sels de cobalt à acides volatils.

Dosage du sulfure. — On peut aussi doser le sulfure en le dissolvant d'abord dans un peu d'eau régale, en évaporant la solution et en reprenant le résidu avec l'acide sulfurique de manière à convertir le chlorure en sulfate, que l'on calcine d'après les règles précédentes.

DOSAGE DU COBALT A L'ÉTAT DE COBALTICYANURE DE MERCURE (Gibbs).

On fait passer le cobalt à l'état de cobalticyanure de potassium, puis on le précipite dans sa solution portée à l'ébullition par le nitrate de sous-oxyde de

mercure et l'on ajoute de l'oxyde mercurique pour enlever les traces d'acide azotique libre. Le cobalticyanure de mercure ainsi obtenu est cristallin et facile à laver.

Le cobalt peut être ainsi séparé de plusieurs autres métaux, zinc, fer, etc. Pour le séparer du nickel, on fait bouillir un excès d'oxyde de mercure avec du cyanure de mercure et on ajoute la liqueur à la solution qui contient le nickel et le cobalt à l'état de cyanures. Le nickel est précipité de la sorte à l'état de protoxyde pur qu'on peut calciner et peser. Le poids du cobalt est représenté par la différence.

On sépare le manganèse en solution acétique par l'hydrogène sulfuré en présence de l'acétate de soude.

SÉPARATION DU COBALT D'AVEC LES AUTRES MÉTAUX.

SÉPARATION DU COBALT ET DU ZINC.

1° *Au moyen des acétates.* — On fait passer ces métaux à l'état d'acétates, s'il n'y sont déjà. Pour cela, on les traite d'abord par l'acide sulfurique et les sulfates eux-mêmes sont traités par l'acétate de baryte qui, par double décomposition, donne des acétates métalliques solubles et du sulfate de baryte insoluble.

On ajoute de l'acide acétique à la dissolution des acétates, et on y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré qui précipite du sulfure de zinc. Le cobalt reste dissous, mais seulement quand il y a dans la dissolution une quantité suffisante d'acide acétique libre ; car, dans une dissolution acétique, neutre ou peu acide, l'oxyde de cobalt est complètement précipité par l'hydrogène sulfuré.

Il faut éviter avec soin la présence des acides minéraux à l'état de liberté dans la dissolution, car ils empêcheraient la précipitation du sulfure de zinc.

En pareil cas, il faut neutraliser ces acides par du carbonate de soude, avant d'ajouter de l'acide acétique.

On ne doit pas attendre trop longtemps pour filtrer la liqueur où le sulfure de zinc a été précipité, car il pourrait entraîner la précipitation du sulfure de cobalt, ce que l'on reconnaîtrait à la couleur grise ou noirâtre que présenterait le sulfure de zinc, parfaitement blanc quand il est pur.

2° *Séparation au moyen du cyanure de potassium.* — On ajoute à la dissolution une quantité suffisante de cyanure de potassium pour précipiter d'abord le cyanure de cobalt et le cyanure de zinc et redissoudre ensuite le précipité. On verse ensuite de l'acide chlorhydrique goutte à goutte dans la liqueur. Le zinc se précipite à l'état de cobalticyanure de zinc blanc et quand le zinc est en excès il reste du chlorure de zinc dans la dissolution, tandis que lorsque c'est le cobalt, la dissolution contient du cobalticyanure de potassium.

On fait bouillir jusqu'à ce que le précipité se dissolve complètement et que tout l'acide cyanhydrique soit chassé, et l'on ajoute assez de potasse pour que le précipité de cobalticyanure de zinc qui s'était formé se redissolve. On chauffe et on précipite le zinc par l'hydrogène sulfuré. La dissolution filtrée contient du cobalticyanure de potassium, exempt de zinc, mais il est difficile d'y déterminer le cobalt, car cette combinaison n'est décomposée ni par les acides ni par la potasse.

On la traite, d'après Woehler, par le nitrate de protoxyde de mercure, après l'avoir neutralisée exactement par l'acide nitrique. Il se forme un précipité de cobalticyanure de potassium, qui est blanc ou coloré en gris par le protoxyde de mercure. Ce précipité est lourd, facile à laver et à filtrer. On le dessèche, et on le calcine fortement au contact de l'air sous une cheminée d'un bon tirage et on le réduit ensuite dans une atmosphère d'hydrogène ; on obtient ainsi le cobalt métallique.

3° *Séparation par réduction au moyen de l'hydrogène.* — On traite la dissolution par le carbonate de soude qui précipite les deux métaux, on évapore à siccité et on chauffe légèrement le résidu de manière que l'eau n'enlève que les oxydes alcalins à la masse desséchée sans enlever aucune trace des oxydes que l'on doit séparer. On lave les oxydes, on les pèse et l'on en place dans une boule de verre un poids déterminé, que l'on soumet à l'action d'un courant d'hydrogène, en ayant soin de n'élever la température qu'au rouge naissant. Quand il ne se forme plus d'eau, on laisse refroidir le tout dans un courant d'hydrogène ; l'oxyde de cobalt seul est réduit à l'état métallique, et le zinc reste à l'état d'oxyde.

Pour dissoudre ce dernier on fait digérer la masse pendant un jour, avec une dissolution concentrée de carbonate d'ammoniaque à une température de 40 degrés. Le résidu de cobalt est complètement exempt de zinc : on le dose après l'avoir dissous dans l'acide nitrique. Il arrive qu'une petite quantité de cobalt métallique qui est très divisé se dissout dans le carbonate d'ammoniaque et donne à la dissolution une couleur rose très légère (Ullgren).

On a proposé un certain nombre d'autre méthodes :

Précipitation du peroxyde de cobalt au moyen de l'oxyde de plomb. — Le plomb et le cobalt qui se précipitent sont redissous dans l'acide chlorhydrique en présence d'une petite quantité d'alcool, et séparés ensuite par l'acide sulfurique et par l'hydrogène sulfuré (Gibbs).

Précipitation par le carbonate de baryte du cobalt peroxydé au moyen d'un courant de chlore. — Cette méthode ne donne pas des résultats exacts, parce qu'une partie du zinc est précipitée par le carbonate de baryte et que le cobalt n'est précipité qu'au bout d'un temps très long.

Calcination du cobalt réduit au moyen du sucre pur. — Après que ce métal a été débarrassé de la plus grande partie du zinc au moyen de la potasse. on le chauffe contenu dans un creuset placé lui-même dans un second creuset au

milieu d'une couche de magnésie, et on le maintient pendant une heure à la plus haute température que puisse donner un fourneau à vent, afin de volatiliser le zinc que la potasse n'a pas dissous. Il ne faut pas négliger d'enlever complètement la potasse par des lavages (Berzélius). Ce procédé donne de bons résultats, mais il est préférable d'employer le charbon de sucre au lieu du sucre, qui se boursoufle trop. Mais il faut opérer la calcination comme Berzélius l'a décrit; en calcinant au chalumeau à gaz, on n'obtient aucun bon résultat (Klaye et Deus).

Précipitation du cobalt au moyen de l'azotite de potasse. — Voy. les détails de la méthode exposés pour la séparation du cobalt et du nickel.

SÉPARATION DU COBALT ET DU MANGANÈSE.

1° *Réduction des chlorures par l'hydrogène.* — On évapore à siccité les solutions de chlorures et on place les résidus de la dessiccation dans un creuset couvert où arrive un courant d'hydrogène; on maintient le tout au rouge dans l'atmosphère d'hydrogène, tant qu'il se dégage des vapeurs d'acide chlorhydrique. On laisse refroidir et l'on traite par l'eau chaude autant que possible à l'abri du contact de l'air. L'eau dissout le protochlorure de manganèse qui n'a pas été modifié par le gaz hydrogène et laisse comme résidu insoluble le cobalt réduit. Le manganèse est précipité par le sulfure d'ammonium à l'état de sulfure. Le cobalt lavé est mis à digérer avec une dissolution d'acide acétique très étendu dans le but d'enlever les dernières traces de chlorure de manganèse.

2° *Séparation des sulfures par l'acide chlorhydrique.* — Cette séparation se pratique comme du fer et du cobalt.

Ebelmen prépare les sulfures par voie sèche, en calcinant les composés avec du soufre, et il dissout les sulfures obtenus au moyen de l'acide chlorhydrique à la température ordinaire; le sulfure de cobalt ne se dissout pas.

3° *Méthode d'Ullgren.* — On traite la solution par de l'hypochlorite de potasse additionné d'hydrate de potasse et on précipite les deux métaux à l'état de protoxydes. Une petite quantité de manganèse reste dans la dissolution à l'état d'acide permanganique, il est facile de le précipiter en ajoutant de l'alcool ou de l'ammoniaque à la liqueur filtrée et en faisant bouillir le tout. On lave les peroxydes et on les dissout dans un vase de platine par de l'acide fluorhydrique étendu, complètement exempt de silice. On ajoute un excès d'ammoniaque et on chauffe le mélange presque à l'ébullition. L'acide fluorhydrique fait dégager une partie de l'oxygène du peroxyde de cobalt et transforme le manganèse en perfluorure. Sous l'influence de la chaleur, l'ammoniaque réduit et précipite le manganèse à l'état d'oxyde, tandis que le cobalt reste dans la dissolution. On obtient de cette manière du sesquioxyde de manganèse exempt de tout mélange de cobalt. On évapore la dissolution ammoniacale, on en sépare

le fluor au moyen de l'acide sulfurique et dans la dissolution de sulfate de cobalt obtenue, on précipite l'oxyde de cobalt au moyen de la potasse.

4° *Séparation des chlorures par l'alcool et l'éther.* — On dissout les chlorures dans l'alcool anhydre et l'on ajoute à la dissolution saturée un volume d'éther 15 à 20 fois aussi considérable. Le chlorure de manganèse se précipite seul sous forme pulvérulente. On le redissout et on le précipite de nouveau pour avoir tout le cobalt à l'état dissous. Il faut employer de l'éther exempt d'alcool et laisser le tout en contact pendant douze heures, avant de séparer le précipité de la liqueur dans laquelle se trouve le cobalt (Dœbereiner).

5° A la solution acide on ajoute un excès de carbonate de soude, puis un fort excès d'acide acétique. Quand le liquide est redevenu limpide, on l'additionne de 30 à 50 centimètres cubes d'une solution d'acétate de soude au dixième, en supposant que la liqueur renferme environ 1 gramme de cobalt ; puis on sature d'hydrogène sulfuré, en maintenant la température à 70 degrés. On sépare par filtration le sulfure de cobalt déposé, et on concentre par évaporation le liquide filtré ; on ajoute du sulfhydrate d'ammoniaque et un excès d'acide acétique et on obtient d'ordinaire un nouveau précipité de sulfure noir. On peut essayer une seconde fois de la même façon le liquide filtré.

SÉPARATION DU COBALT ET DU FER.

1° *Séparation au moyen de l'acétate de soude.* — Cette séparation ne s'effectue qu'avec le fer au maximum ; on l'amène à cet état, quand il ne s'y trouve pas déjà, au moyen de l'acide azotique pourvu que la solution soit assez concentrée. Si elle est étendue, on emploie un courant de chlore ou le chlorate de potasse et l'acide chlorhydrique. Le fer est entièrement peroxydé quand il ne donne plus de précipité avec le cyanure rouge de potassium. On ajoute de l'acétate de soude à la dissolution préalablement neutralisée par le carbonate de soude et on fait bouillir le tout. L'oxyde de fer qui se précipite ainsi est complètement exempt d'oxyde de cobalt et doit être lavé avec de l'eau chaude tenant en suspension une petite quantité d'acétate de soude.

Il ne faut pas faire bouillir trop longtemps, sans quoi le précipité devient mucilagineux et extrêmement difficile à laver.

Dans la liqueur filtrée, on précipite le cobalt par le sulfure d'ammonium.

2° *Séparation au moyen de l'acide chlorhydrique.* — C'est la méthode la plus facile pour effectuer la séparation. On précipite les deux métaux en liqueur ammoniacale par le sulfure d'ammonium et on traite ces sulfures par l'acide chlorhydrique étendu jusqu'à ce que la liqueur soit très légèrement acide. Le sulfure de fer se dissout avec facilité dans cet acide, le sulfure de cobalt qui ne s'est pas dissous est lavé avec de l'eau contenant une trace d'hydrogène sulfuré. Dans la liqueur filtrée, on verse de l'ammoniaque et on précipite de nouveau le

sulfure de fer pour recommencer le traitement par l'acide chlorhydrique ; il reste ordinairement comme résidu de très légères traces de sulfure de cobalt.

Ebelmen a modifié cette méthode. Il transforme en sulfures le mélange de sesquioxyde de fer et d'oxyde de cobalt à l'état sec, en le calcinant dans un courant d'hydrogène sulfuré ; il dissout ensuite le produit de l'opération dans l'acide chlorhydrique. Cette méthode ne donne pas un résultat exact, parce que le sulfure de fer préparé par voie sèche est difficile à séparer du sulfure de cobalt au moyen de l'acide chlorhydrique étendu.

Les méthodes qui consistent à séparer le fer du cobalt par le carbonate de baryte ou par l'acide oxalique ne donnent pas de résultats exacts.

3° *Séparation au moyen de l'oxalate de potasse* (Classen). — Une solution d'oxalate de potasse au sixième précipite de l'oxalate de cobalt insoluble dans l'acide acétique, tandis qu'elle laisse parfaitement limpides les solutions de fer au maximum. On peut ainsi séparer le fer du cobalt. Si les solutions sont trop étendues, il faut les concentrer, et si elles sont acides, les neutraliser par le carbonate de soude.

SÉPARATION DU COBALT ET DU NICKEL.

Méthode de Phillips. — On sature la solution acide par l'ammoniaque, après avoir eu soin d'ajouter du sel ammoniac en quantité suffisante pour qu'il ne se précipite pas d'oxyde de cobalt. On étend d'une grande quantité d'ammoniaque la dissolution ordinairement bleue. On ajoute d'autant plus d'eau que la proportion du cobalt contenu dans la liqueur est plus forte ; cette eau a dû être privée d'air par l'ébullition. On verse dans la dissolution encore chaude de la potasse qui n'en précipite que de l'oxyde de nickel et fait passer la solution au rouge clair ou au rouge. On sépare la solution et on la filtre, en évitant autant que possible l'action de l'air et on précipite le cobalt par le sulfure d'ammonium.

On répète ce traitement sur l'oxyde de nickel précipité pour en séparer une nouvelle quantité de cobalt.

Méthode de Laugier. — On précipite les deux métaux à l'état d'oxydes par la potasse et on les traite par l'acide oxalique pour les transformer en oxalates, que l'on dissout dans l'ammoniaque. La dissolution ammoniacale exposée à l'air laisse déposer d'abord de l'oxyde de nickel de couleur blanc verdâtre ; l'oxalate de cobalt reste dissous. Cette méthode avait été imaginée non pas pour séparer quantitativement ces métaux, mais pour les obtenir purs.

Méthode de Liebig. — Il est préférable d'opérer sur une solution azotique concentrée ; on la traite par la potasse en excès et on y ajoute de l'acide cyanhydrique jusqu'à ce que le précipité, formé d'abord, se soit complètement dissous dans le cyanure de potassium qui s'est produit et de manière que la solution répande l'odeur d'acide cyanhydrique. Si, au lieu d'une dissolution aqueuse d'acide cyanhydrique, on a employé une dissolution alcoolique de cet acide, on fait bouillir de manière à chasser entièrement l'alcool. On prolonge ensuite

l'ébullition en présence d'un excès de cyanure de potassium, les deux métaux sont ainsi transformés en nickélocyanure et en cobaltocyanure de potassium. On traite la dissolution chaude par le bioxyde de mercure en poudre fine qui détermine la précipitation du nickélocyanure de potassium de couleur vert jaunâtre.

Le cobalt reste en dissolution à l'état de cobaltocyanure, qui n'est décomposé ni par les acides ni par les alcalis.

On le décompose, suivant Woelher, en traitant la dissolution par le nitrate de protoxyde de mercure. Il se précipite du cobalticyanure de mercure blanc taché de gris par le protoxyde de mercure. On dessèche ce précipité et on le calcine dans une atmosphère d'hydrogène pour obtenir le cobalt sous forme métallique.

On arrive au même résultat en employant le cyanure de potassium au lieu d'acide cyanhydrique.

Séparation par l'azotite de potasse (Fischer). — C'est la meilleure méthode de séparation de ces deux métaux. •

On concentre la dissolution par évaporation, et si elle est acide, on la neutralise d'abord par l'hydrate de potasse, puis on ajoute une dissolution concentrée de nitrite de potasse ; on acidule ensuite la liqueur avec de l'acide acétique et après avoir laissé reposer le tout pendant deux jours, on filtre. Il est bon d'ajouter à la dissolution filtrée du nitrite de potasse, puis de l'acide acétique et de laisser reposer pendant quelque temps pour voir s'il se forme encore un précipité jaune. On lave le précipité avec une dissolution de chlorure de potassium ou de sulfate de potasse et d'acétate de potasse à 10 pour 100. Ce dernier sel est facile à enlever par des lavages à l'alcool. On dissout ensuite le précipité dans l'acide chlorhydrique et on le dose le cobalt à l'état métallique.

Si on essaie par cette méthode l'oxyde de nickel séparé par les méthodes précédentes, on obtient toujours dans la dissolution un précipité d'azotite double de potasse et de cobalt ; elle est donc plus exacte que celles-ci.

Méthode basée sur l'insolubilité du sulfure de cobalt oxydé dans le cyanure de potassium. — Fleck a proposé de précipiter le sulfure de cobalt par le sulfure d'ammonium en présence d'un excès d'ammoniaque et de l'abandonner à l'air jusqu'à ce qu'il ne change plus de couleur. Le sulfure de cobalt ainsi obtenu est insoluble dans le cyanure de potassium, tandis que le sulfure de nickel se dissout facilement. Cette méthode donne des résultats médiocres.

Séparation du nickel et du cobalt par le sel de phosphore et le carbonate d'ammoniaque (Ph. Dirvell). — Quand on ajoute à une solution aqueuse de nitrate ou de sulfate de cobalt un excès d'une solution saturée à froid de sel de phosphore, mélangée à une solution de bicarbonate ou d'acétate d'ammoniaque n'exhalant plus aucune odeur ammoniacale, il se forme un précipité bleuâtre. On chauffe lentement jusqu'à l'ébullition, et après refroidissement on ajoute 2 ou 3 centimètres cubes d'ammoniaque : le précipité bleu se dissout, mais reparaît sous la forme de précipité pourpre de phosphate ammoniaco-cobalteux.

Le nickel reste dissous dans ces mêmes conditions et on arrive ainsi en deux heures à séparer complètement ces deux métaux.

Séparation du nitrate et du cobalt par le xanthate de potasse (Phipson). — Le xanthate de potasse précipite du xanthate de cobalt à l'état de *précipité vert presque insoluble dans l'ammoniaque*, le xanthate de nickel est, au contraire, soluble dans l'ammoniaque. En opérant avec précaution, la séparation peut être quantitative.

On précipite les deux métaux en solution légèrement chlorhydrique, par le xanthate de potassium ajouté peu à peu et en remuant ; on lave le précipité et on le traite à froid par l'ammoniaque étendue de son volume d'eau, pour dissoudre le xanthate de nickel ; le xanthate de cobalt reste seul (Phipson).

Séparation par le nitroso-β-naphtol-sodium (Ilinski et von Knorre). — Sous l'influence d'un sel de cobalt en excès, une solution *aqueuse neutre* de nitroso-β-naphtol-sodium donne un précipité brun, très peu soluble, dont la composition est représentée par la formule

$$[C^{20}H^{6}O^{2}(AzO^{2})]^{2}Co^{2},$$

auquel la potasse ou bien les acides enlèvent une partie du cobalt en donnant une combinaison *pourpre*, qui se forme aussi directement quand on emploie le réactif en solution alcoolique ou acétique, et le sel de cobalt en solution neutre ou acidulée par l'acide chlorhydrique. Ce précipité est volumineux, rouge pourpre, stable, soluble dans l'acide nitrique fumant et dans l'acide sulfurique concentré, reprécipitable par l'eau. Il est peu soluble dans l'acide acétique à 50 pour 100 et se dépose par le refroidissement. Il est également soluble dans l'alcool concentré, l'aniline et le phénol. La potasse concentrée le décompose en donnant le sel de potasse correspondant, mais la combinaison cobaltique est régénérée par l'addition d'eau. Séché à 110 degrés, le produit a pour composition :

$$[C^{20}H^{6}O^{2}(AzO^{2})]^{3}Co^{2}.$$

Le composé que l'on obtient dans les mêmes conditions est soluble dans une liqueur contenant de l'acide chlorhydrique libre.

Cette réaction permet donc de séparer les deux métaux, car le cobalt est entièrement précipité. Une solution renfermant $0^{gr},000059$ de cobalt par centimètre cube donne en quelques minutes un précipité rouge-brique en présence de HCl, quand on la traite par une dissolution acétique de nitroso-β-naphtol.

Pour doser le cobalt, on calcine le précipité desséché dans un creuset avec un peu d'acide oxalique pur pour empêcher la déflagration du produit ; on achève la calcination dans un courant d'hydrogène et on pèse le métal obtenu.

SÉPARATION DU COBALT ET DE L'ALUMINIUM.

Cette séparation s'effectue bien au moyen de l'acétate de soude. Si la dissolution est acide, on la sature approximativement par le carbonate de soude, on

ajoute de l'acétate de soude et on fait bouillir. Après une ébullition prolongée, l'alumine se précipite à un état sous lequel il est facile de la laver ; on lave avec une solution chaude d'acétate de soude très étendue.

Une seule opération suffit pour séparer entièrement l'alumine du cobalt, mais la dissolution que contient ce dernier contient en même temps de la soude; il est donc utile de précipiter le cobalt à l'état de sulfure pour le doser.

SÉPARATION DU COBALT ET DU BARYUM.

Cette séparation s'effectue sans difficulté en précipitant d'abord la baryte par l'acide sulfurique. On peut ensuite doser directement le sulfate de cobalt qui reste dans la solution.

SÉPARATION DU COBALT ET DU CALCIUM.

On précipite d'abord la chaux par l'oxalate d'ammoniaque après avoir ajouté à la liqueur assez de chlorhydrate d'ammoniaque pour empêcher la précipitation du cobalt, puis on précipite ensuite le cobalt à l'état de sulfure dans la solution qu'on a eu soin de filtrer rapidement.

Cette manière d'opérer exige l'emploi de grandes quantités d'ammoniaque pour maintenir le cobalt en dissolution ; aussi est-il préférable de précipiter d'abord le cobalt par le sulfhydrate d'ammoniaque et l'ammoniaque exempt d'acide carbonique.

Frésenius et Haidlen précipitent les deux métaux par le carbonate de soude et traitent le précipité par le cyanure de potassium en quantité suffisante pour dissoudre le cobalt,qui passe à l'état de cobalticyanure. On a vu au sujet de la séparation du nickel quelle est la méthode qu'il convient d'employer pour doser le cobalt dans le cobalticyanure de potassium.

SÉPARATION DU COBALT ET DU MAGNÉSIUM.

On additionne la dissolution d'une assez forte quantité de chlorhydrate d'ammoniaque, et on ajoute de l'ammoniaque et du sulfure d'ammonium pour précipiter le cobalt à l'état de sulfure que l'on lave et que l'on dose.

D'après Berzélius,le sulfure de cobalt entraîne toujours de la magnésie en se précipitant. On évite cet inconvénient en faisant bouillir la liqueur pour chasser entièrement l'ammoniaque; le chlorhydrate d'ammoniaque maintient alors la magnésie en dissolution, et le sulfure en est complètement exempt.

Ullgren sépare la magnésie et l'oxyde de cobalt en précipitant ces deux bases par l'hypochlorite de potasse. Le précipité est formé de peroxyde de cobalt mélangé ou combiné avec de l'hydrate de magnésie. On lave le précipité, on le fait digérer à la température de 30 ou 40 degrés avec un excès de bichlorure de mercure, qui se combine avec le chlorure de magnésium et maintient ainsi la magnésie en dissolution.

On calcine le peroxyde de cobalt d'abord à l'air pour en séparer le mercure et on le réduit dans un courant d'hydrogène.

SÉPARATION DU COBALT ET DES MÉTAUX ALCALINS.

On peut séparer d'abord le cobalt à l'état de sulfure, décomposer le sulfure d'ammonium par un acide et doser les métaux alcalins par les méthodes usuelles, ou réduire par l'hydrogène les chlorures de cobalt et de métaux alcalins obtenus par évaporation de la solution. Le cobalt seul passe à l'état métallique insoluble, les chlorures alcalins sont dissous et enlevés par des lavages convenables.

SÉPARATION DU COBALT, DU NICKEL, DU FER ET DU MANGANÈSE.

1° *Par l'acide oxalique.* — On précipite la solution par le carbonate de soude en léger excès, le fer se précipite à l'état d'hydrate, les autres métaux à l'état de carbonates. On fait digérer le précipité après l'avoir lavé avec un excès d'acide oxalique dans lequel l'oxyde de fer se dissout, tandis que les sels de nickel et de cobalt demeurent insolubles. On les dissout dans l'ammoniaque étendu en agitant et en chauffant en vase clos. La solution ammoniacale filtrée, exposée à l'air pendant plusieurs jours ou même une semaine, laisse déposer un oxalate de nickel et d'ammoniaque, tandis que l'oxalate de cobalt reste en dissolution. On peut recommencer ce traitement pour purifier complètement le cobalt (Laugier).

Le manganèse se trouve également séparé par ce traitement, soit parce que l'oxalate de manganèse ne dissout pas dans l'ammoniaque, soit parce que le manganèse se précipite de sa solution ammoniacale exposée à l'air.

2° On ne précipite que le fer par le carbonate de soude et on traite la solution qui contient le nickel et le cobalt par l'acide oxalique (Stromeyer).

Quand ces métaux sont à l'état d'oxalates, on peut séparer de petites quantités de nickel au moyen de l'ammoniaque, qui dissout d'abord le sel de nickel (Quesneville).

3° Après la séparation du fer, on peut traiter la solution filtrée et étendue d'eau, contenant le nickel et le cobalt par le sel ammoniac, puis par la potasse et faire bouillir. L'hydrate de nickel se sépare d'abord et, après la volatilisation du sel ammoniac, il reste de l'oxyde de cobalt (Phillips, Wittstein).

4° On traite la solution fortement acide par l'acétate de soude à l'ébullition, pour séparer l'oxyde de fer et on précipite le cobalt par l'hydrogène sulfuré (1). Ce traitement est avantageux pour les *Erdkobalt* (cobalt terreux, noir), parce que tout le manganèse reste en solution (Wackenroder).

On peut aussi séparer le manganèse à l'état de peroxyde en faisant bouillir la solution avec un excès d'ammoniaque (Otto).

(1) Si la précipitation du sulfure de cobalt n'a pas lieu immédiatement, on la détermine par une légère addition d'ammoniaque (J. M.).

En précipitant partiellement avec le chlorure de chaux, on précipite d'abord tout le manganèse, puis le cobalt et enfin le nickel (Otto).

5° On peut dissoudre la substance dans l'acide nitrique, ajouter un excès de chlorure d'ammonium saturé d'ammoniaque et agiter en présence de l'air ou de l'oxygène, et faire bouillir avec un excès d'acide chlorhydrique qui détermine la précipitation de chlorure purpurréocobaltique pur (Claudet). Par l'addition d'ammoniaque, c'est l'arséniate d'oxyde de fer qui se précipite d'abord (de Witz).

6° On sépare aussi le nickel et le cobalt en solution nitrique, en évaporant la solution à siccité, puis en reprenant par l'eau de manière à faire une solution concentrée que l'on traite par le nitrite de potasse en présence de l'acide nitrique assez étendu. Le précipité se dépose au bout de vingt-quatre heures ; il est lavé avec une solution de sulfate de potasse et porté à l'ébullition avec le carbonate de soude. Cette méthode réussit même en présence du fer, du cuivre et de l'arsenic (de Witz).

DOSAGE VOLUMÉTRIQUE DU COBALT.

1° *Méthode basée sur la décoloration du permanganate de potasse, en présence du bioxyde de manganèse* (Winckler). — Le permanganate de potasse en présence du bioxyde de mercure est décoloré par les solutions de chlorure de cobalt, et il se précipite des hydrates de peroxyde de manganèse et de peroxyde de cobalt. La réaction qui a lieu est, du reste, assez complexe, car avec le sesquioxyde de cobalt il se forme une certaine quantité d'hydrate de protoxyde ou plutôt d'oxyde intermédiaire. Il faut donc titrer directement la solution de caméléon avec du cobalt métallique.

Titrage du caméléon. — On dissout dans HCl environ de 1 à 2 décigrammes de cobalt pur préparé en réduisant par l'hydrogène, dans un creuset de porcelaine porté au rouge vif, du chlorure purpuréocobaltique. On étend d'eau la dissolution de façon à faire 200 centimètres cubes, puis on ajoute un excès de bioxyde de mercure. On verse ensuite dans le liquide froid au moyen d'une burette graduée une solution de permanganate de potasse contenant, par litre, 5 à 6 grammes de ce sel cristallisé et pur ; on a soin de verser cette liqueur par petites portions et en agitant jusqu'à ce que le liquide se colore en rouge ; la coloration est d'autant plus facile à reconnaître qu'on approche de la fin de la réaction et l'addition d'une nouvelle quantité d'oxyde de mercure entraînant les oxydes formés rend la liqueur plus claire. La couleur produite disparaît toujours à la longue, mais il n'y a pas lieu de se préoccuper de cela, et on ne prend que les centimètres cubes nécessaires pour produire la décoloration immédiate pour calculer le titre du caméléon qui correspond au poids de cobalt dissous.

On opère de la même façon pour doser une quantité de cobalt inconnue, en ayant soin de se placer autant que possible dans des conditions comparables

pour la quantité de cobalt à déterminer, celle de l'oxyde de mercure ajoutée et la dilution du liquide.

Cette méthode n'est pas applicable en présence de l'acide sulfurique, de l'acide phosphorique, de l'acide arsénique, des acides oxygénés, de l'azote, du chlore et des acides organiques.

On peut éliminer l'acide sulfurique par le chlorure de baryum, l'acide phosphorique et l'acide arsénique par le perchlorure de fer et l'oxyde de mercure, ce dernier précipitant directement le fer en excès, sans que la présence du permanganate soit nécessaire. Il est inutile alors de filtrer la liqueur pour la titrer.

S'il y a du manganèse, la méthode est en défaut ; le nickel, quand il n'est pas en grande quantité, n'altère pas sensiblement les résultats qui, du reste, ne sont pas très rigoureux, mais suffisants pour des essais industriels.

Méthode de Fleischer. — On précipite le cobalt et le nickel en portant la solution à l'ébullition, après l'avoir additionnée de potasse et d'hypochlorite de soude. On reconnait que la précipitation est terminée quand le précipité a pris une teinte noir foncé.

Le sesquioxyde de nickel est réduit complètement à froid après quelques minutes par l'ammoniaque pure, de densité = 0,930, étendue de 3 parties d'eau. Il se dégage de l'azote et le protoxyde de nickel se dissout, tandis que le sesquioxyde de cobalt peut être porté à l'ébullition avec de l'ammoniaque, sans subir de modification. Une partie de NiO peut rester mélangée au sesquioxyde de cobalt, mais celui-ci est complètement exempt de sesquioxyde de nickel, et les résultats du dosage ne peuvent être ainsi altérés. On dose le cobalt en le réduisant par une quantité connue de sulfate de protoxyde de fer ou de sulfate de protoxyde de fer et d'ammoniaque et en déterminant au moyen du permanganate de potasse l'excès du sel de fer employé.

On recommence cette opération sur une autre quantité égale de la dissolution de nickel et de cobalt que l'on a précipitée par la potasse et l'hypochlorite de soude, mais que l'on n'a pas réduit par l'ammoniaque. De la différence entre le dosage du cobalt et celui de la quantité totale des sesquioxydes, on déduit la quantité de nickel.

Les lavages des oxydes avant et après l'action de l'ammoniaque doivent être faits à l'eau chaude.

La présence du zinc, du fer, du chlorure, du cadmium, de l'étain, de l'aluminium, des métaux terreux, est sans inconvénient. Le cuivre et le manganèse doivent être séparés au préalable, ce dernier par précipitation au moyen de l'hypochlorite dans une solution acétique.

Dosage volumétrique du cobalt et du nickel au moyen de l'iode et de la potasse. — L'iode ajoutée à une solution potassique bouillante de protoxyde de cobalt la peroxyde et n'exerce pas d'action sur le protoxyde de nickel.

Pour essayer une liqueur, on la partage en deux. On traite une partie par la potasse et le brome qui peroxyde cobalt et nickel, et l'autre partie par l'iode et la potasse ; on fait ensuite bouillir les précipités lavés et frais avec l'acide

chlorhydrique, et l'on reçoit le chlore qui se dégage dans une solution d'iodure de potasse; on titre finalement par l'hyposulfite de soude l'iode mis en liberté. La différence de titrage fait connaître la quantité de nickel. Cette méthode est une modification de celle de Fleischer (E. Donath).

PROCÉDÉ SPECTRAL POUR RECONNAITRE LE COBALT EN PRÉSENCE DU FER ET DU NICKEL.

Les sels de cobalt, en solution alcoolique, traités par le sulfocyanure de potassium, deviennent bleus et fournissent un beau spectre d'absorption, composé d'une forte bande s'étendant de la raie B 3/4 C jusque vers la raie D, et d'une raie plus faible, voisine de D, qui se confond avec la ligne visible dans le spectre atmosphérique par les temps humides.

Pour reconnaître la présence du cobalt, on ajoute un excès de sulfocyanure d'ammonium et du carbonate de soude, à la solution de fer peroxydée, jusqu'à ce que cette solution, de rouge qu'elle était, soit devenue couleur de rouille; on filtre et on traite la liqueur filtrée par un mélange à parties égales d'alcool amylique et d'éther. Le sulfocyanure de cobalt se sépare dans une solution nettement bleue, et présentant une teinte verte quand elle contient du nickel. On reconnait alors le cobalt par la raie d'absorption qui existe entre les raies C et D, de Fraunhofer.

La solution de sulfocyanure de cobalt dans l'éther donne les mêmes raies, tandis que la solution aqueuse ne fournit qu'une bande assez large et sombre dans le vert.

NICKEL

Par M. J. MEUNIER

Chef de travaux chimiques à l'École Centrale.

HISTORIQUE.

Le nickel a été employé par les Chinois dans leur alliage connu sous le nom de *pacfong*, bien avant que ce métal ait été découvert en Europe. Hyerne paraît être le premier qui ait parlé de ce métal en décrivant son minerai, le *kupfernickel*, en 1694. Henckel et Cramer considérèrent celui-ci comme un minerai de cobalt ou d'arsenic et de cuivre.

Ce fut Cronstedt, en 1751, qui isola le métal du *kupfernickel* ou *niccolite* en grillant le minerai à l'air, puis en mélangeant l'oxyde obtenu avec du *flux noir*, et en soumettant le mélange contenu dans un creuset et recouvert de sel marin à un feu de forge assez vif pour fondre ce mélange. Il obtint ainsi un régule métallique.

Deux minéralogistes, Sage et Monnet, nièrent son existence et prétendirent que le métal de Cronstedt n'était qu'un alliage de différents métaux. Mais Bergmann réfuta ces objections en 1775, et, en cherchant à purifier ce métal, il confirma avec Arfvedson l'exactitude des travaux de Cronstedt.

Bergmann, Richter, Proust, Tupputi, Berthier, firent connaître les principales propriétés de ce métal.

ÉTAT NATUREL ET MINERAIS

Le nickel se rencontre dans la nature à l'état de :

Oxydes,
Carbonates,
Sulfates,
Arséniates,
Silicates,
Sulfures,
Arséniures,
Sulfoarséniures,
Antimoniures.

OXYDES NATURELS.

PROTOXYDE, BUNSÉNITE (Dana).

Bergmann a trouvé ce minerai à la mine de Johanngeorgenstadt en Saxe. Il se présente en petits octaèdres réguliers portant quelquefois des troncatures sur les angles, d'un vert pistache éclatant, d'un éclat vitreux, translucides en lames minces. Il est accompagné d'autres minerais de nickel, d'urane, de bismuth, d'annabergite (ocre de nickel), etc. Il contient 78,3 pour 100 de métal. Sa dureté est 5,5 et sa densité 6,4. Sa poussière est brune.

On a trouvé dans des produits de la métallurgie du cuivre, dans les *premières rosettes*, des octaèdres de bunsénite microscopique (voy. plus loin *Protoxyde de Nickel*).

OXYDE SUPÉRIEUR DE NICKEL, NICOMÉLANE.

On désigne sous le nom de *nickel noir* un minéral très rare et qui est peut-être du *sesquioxyde de nickel* impur (Gmelin).

SULFURES NATURELS.

MILLÉRITE OU TRICHOPYRITE (en Allemagne, *Haarkies*).

Elle se présente sous la forme de cristaux capillaires, opaques, appartenant au système rhomboédrique hexagonal, d'un jaune d'or tournant au bronze, souvent avec des irisations superficielles d'un éclat métallique, Dureté 3,5, densité 5,30.

On a observé sur les cristaux les faces : p, $e^{1/2}$, $a^{1/2}$, b^1, $e^{5/4}$, e^2, h^1 et h^2. Angles : $p\,e^{1/2} = 144°8'$; $p\,e^2 = 110°50'$; $e^2\,e^{5/4} = 138°47'$; $a^{1/2}\,a^{1/2} = 161°22'$. Clivage parallèle à p (Miller).

Elle contient ordinairement du cobalt, du cuivre et du fer en petites quantités. Sa teneur en nickel est de 64,80 pour 100 de métal. Sa variété, la *beyrichite*, contient plus de soufre et se présente en cristaux radiés d'un gris de plomb.

On la rencontre à Johanngeorgenstadt (Saxe), Przibam (Bohême), Richelsdorf (Hesse).

Analyses : Arfvedson, Rammelsberg, Genth.

GRUNAUÏTE OU SAYNITE.

Sulfure de nickel et de bismuth, de la mine de Grünau, près de Schutzbach. Elle contient, d'après Schnabel, 22 pour 100 de Ni, 10 de Bi, 11 de Co, 12 de

Cu, 6 de Fe et du plomb. Elle se présente en petits octaèdres ou cuboctaèdres brillants, dont l'éclat varie du gris d'acier au blanc d'argent. Sa dureté est 4,5 et sa densité 5,13. Elle est soluble dans l'acide azotique (von Kobell, Schnabel).

LINNÉITE OU SIÉGÉNITE.

Sulfure de nickel et de cobalt que l'on trouve à Siégen (voy. *Minerais de cobalt*).

SYÉPOORITE OU CAROLLITE.

Sulfures de cobalt nickélifères très rares.

PENTLANDITE.

Sulfure de nickel et de fer mélangé à la chalcopyrite.

TELLURURE DE NICKEL.

MÉLONITE.

Ce minéral, quand il est cristallisé, est de forme hexagonale, avec clivage basal parfait; mais on le trouve généralement en grains indistincts ou foliacés, d'un blanc rougeâtre métallique. Sa poussière est gris foncé. Il se dissout dans l'acide nitrique en donnant une teinte verte, et laisse, après l'évaporation de la solution, un résidu d'acide tellurique. Dans le tube ouvert, il donne un sublimé fusible en gouttes incolores et laisse un résidu gris. Sur le charbon, il brûle avec une flamme bleue, en donnant un enduit volatil et un résidu gris verdâtre. Au feu de réduction, en présence de la soude, il donne du nickel métallique sous la forme d'une poudre grise magnétique (Genth).

Il a été trouvé dans la mine Stanislas à Calaverasco, dans la Californie. Il contient des traces d'argent, de plomb et de cobalt.

ARSÉNIURES NATURELS.

NICCOLITE, NICKÉLINE, KUPFERNICKEL.

NiAs.

C'est l'arséniure dans lequel Cronstedt a découvert le nickel. Il contient des traces de cobalt, de fer, d'antimoine et de soufre. Il se présente en petits cris-

taux, et plus souvent en masses compactes, caractérisées par leur couleur, d'un rouge cuivré, associées presque constamment à l'annabergite.

Les cristaux appartiennent au système hexagonal et forment des doubles pyramides à six pans, qui paraissent isomorphes avec l'antimoniure de nickel (breithauptite). Ces cristaux possèdent aussi les faces de l'isocéloèdre b^1 et la base p. Angles : $p\,b^1 = 136°35'$; $b^1\,b^1$ (angle polaire) $= 138°48'$.

Densité : 7,33 à 7,67. Dureté : 5 à 5,5 (Glocker).

On rencontre la niccolite à Allemont (Dauphiné) à Richelsdorf (Hesse), etc. La niccolite d'Allemont et celle de Balen (Basses-Pyrénées), qui lui ressemble beaucoup, contiennent sans doute de l'antimoniure de nickel sous une forme isomorphe.

Sa teneur en nickel est de 43 pour 100. Elle se dissout dans l'acide azotique avec une couleur verte.

Elle se produit peut-être artificiellement dans les speiss de nickel (Gurlt).

Analyses : Stromeyer, Scheerer.

RAMMELSBERGITE, $Ni\,As^2$.

La rammelsbergite est cristallisée en prismes droits dont l'angle des faces $m = 123$ à 124 degrés (?).

Densité : 7,1 à 7,19 (Breithaupt). Dureté : 5,25 à 5,75.

Elle renferme de petites quantités de cuivre, de bismuth et de soufre (Hoffmann).

CHLOANTITE OU NICKEL ARSÉNICAL BLANC.

Cette substance peut être considérée comme une *smaltite* presque complètement privée de cobalt. Elle cristallise en cubes ou cuboctaèdres opaques, d'un éclat métallique ou d'un blanc d'étain. Elle contient 28 pour 100 de nickel qui peut être remplacé partiellement par du fer, du cobalt ou du bismuth. Elle est soluble dans l'acide azotique.

Il en existe plusieurs variétés, telles que la *tombazite* de la mine de Freudiger Bergmann, près de Lobenstein, et la *chatamite*.

On la trouve dans la Saxe, la Hesse, etc.

Analyses : Hoffmann.

SULFOARSÉNIURES.

DISOMOSE, NICKELGLANZ, GERSDORPHITE, AMOÏBITE.

La formule approximative de cette substance est $Ni\,S^2 + Ni\,As$; c'est l'homologue de la cobaltite. Elle contient de 30 à 35 pour 100 de nickel.

Elle cristallise dans le système cubique et porte les faces du cube, de l'oc-

taèdre et du solide à 24 faces; elle est hémiédrique et possède un clivage parallèle aux faces du solide à 24 faces. Son éclat varie du blanc d'argent au gris d'acier et au gris noir. Elle est tantôt écailleuse, tantôt grenue. Densité 5,6 à 6,9. Dureté 5,5.

Elle est attaquée par l'acide azotique qui forme, en la dissolvant, une liqueur verte, avec un résidu de soufre.

On l'exploite au Hartz et en Styrie, etc., pour en extraire le nickel. Ses principales variétés sont : la *wodankiess*, *dobchauite*, *amoïbite*, *plessite*, la *korinite*, qui se trouve en Carinthie et dont la composition est intermédiaire entre celle de la disomose et de l'ullmanite. Elle possède, comme la chloantite, une variété prismatique : la *wolfachite*.

Elle a été analysée par Berzélius, Bergmann, etc.

ANTIMONIURES DE NICKEL.

BREITHAUPTITE, Ni Sb.

Elle se présente en petites tables hexagonales ou en masses engagées dans du calcaire, d'un aspect métallique et d'un rouge de cuivre violacé. Elle est isomorphe de l'arséniure (niccolite); outre la base et les faces du prime hexagonal, on observe sur les cristaux les faces des pyramides b^1, $b^{1/2}$, $b^{3/2}$. Angles: $p\,b^1 = 135°15'$; $p\,b^{1/2} = 153°38'$; $p\,b^{3/2} = 123°55'$. Sa cassure est conchoïdale, sa densité $= 7,54$ (Breithaupth). Dureté 5 à 5,5. Elle est fragile, et sa poussière est d'un brun rouge.

Haussmann l'a observée cristallisée sous forme d'aiguilles dans un produit métallurgique. Cette même observation a été faite récemment par Brard.

Analyse de Stromeyer sur un échantillon d'Andréasberg.

SULFOANTIMONIURE DE NICKEL.

ULLMANNITE.

Minéral opaque d'un gris d'acier, cristallisé en cube, octaèdre ou dodécaèdre rhomboïdal, présentant un clivage parfait suivant les bases du cube, cassant. Densité 6,2 à 6,5. Dureté 5 à 5,5.

Il est attaqué par l'acide azotique et donne une solution verte, avec un dépôt de soufre et d'acide antimonieux. Sa composition peut être représentée par la formule $NiSb + NiS^2$. L'ullmannite contient 27 pour 100 de Ni. On la trouve ordinairement en masses compactes et lamellaires, au pays de Siégen et au Hartz

Dans plusieurs variétés, en particulier dans la *corynite* de Zepharovich, une partie de l'antimoine est remplacée par de l'arsenic.

Analyse de H. Rose.

SULFATE DE NICKEL NATUREL.

MORÉNOSITE, PYROMÉLINE, NICKEL VITRIOL.

$NiOSO^3 + 7HO$.

On a donné à cette substance le nom de pyroméline, qui signifie jaune clair, parce qu'elle prend une couleur de ce ton quand on la chauffe. Elle n'est autre que du sulfate hydraté de nickel; aussi elle est vert-émeraude ou vert clair avant d'avoir été chauffée. Elle se dissout dans l'eau. Elle provient de l'altération des minerais de nickel au cap Ortegal (Espagne) et forme des enduits sur la magnétite avec la millérite; on la trouve aussi à Riechelsdorf (Hesse) et dans quelques autres localités. On la rencontre parfois en cristaux aciculaires et efflorescences cristallines.

Dureté 2 à 2,5. Densité 2,004.

Elle a été analysée par Fulda et Körner.

ARSÉNIATE NATUREL

ANNABERGITE OU OCRE DE NICKEL.

C'est un arséniate de nickel hydraté, en cristaux aciculaires très courts, ou en cristaux filiformes et en masses fibreuses d'un vert-pomme ou d'un blanc verdâtre; ordinairement en enduit sur divers arséniures contenant du nickel et provenant de leur décomposition. Les cristaux semblent appartenir au système clinorhombique.

Elle peut être représentée par la formule $NiO,AsO^5 + 8HO$, et contient 29,2 pour 100 de nickel, un peu d'oxyde de fer et d'acide sulfurique.

On la trouve à Annaberg au Hartz. A Johannjeorgenstadt, on trouve une variété jaune anhydre qui, d'après Bergmann, contient 38,5 pour 100 de nickel et une variété verte qui en contient 48,6 pour 100. Elles portent les noms d'*ærugite* et de *xanthéosite*.

La *cabrérite* est un arséniate de nickel, de cobalt et de magnésie, qui peut être représenté par la formule $(NiO,CoO,MgO)^3AsO^5 + 8HO$, et qui contient 20 pour 100 de nickel (Dana).

CARBONATE DE NICKEL NATUREL.

NICKEL ÉMERAUDE, NICKEL-SMARAGD.

Ce minéral porte le nom de *zaratite* ou *texasite*, du nom des localités où on le trouve (Zara et Texas en Pensylvanie). Il est d'un vert-émeraude et forme des enduits sur le fer chromé, ayant l'apparence de petits stalactites compacts. Densité 2,58 à 2,69. Dureté 3 à 3,25. Il contient 46,5 pour 100 de nickel, et sa formule peut s'écrire $NiO,CO^2 + 4HO + 3NiO,HO$.

Analyses de Silliman, Smith et Brush.

SILICATES.

GENTHITE OU GUMNITE NICKÉLIFÈRE.

C'est un hydrosilicate de nickel renfermant de la magnésie et des traces de fer et de chaux. Elle se présente en masses compactes vert-pomme ou jaunâtres, d'un éclat résineux, parfois assez tendres pour être rayées par l'ongle et se dilitant dans l'eau. Densité 2,4. On lui a attribué la formule $(MgO,NiO)^4 3SiO^2 + 6HO$.

Analyses de Genth, Hunt, etc.

L'*alipite* serait une variété de genthite contenant une moindre proportion d'eau (Schmidt).

PIMÉLITE.

Ce minerai est un silicate de nickel et de magnésie, contenant de l'oxyde de fer, de l'alumine et de l'eau. Il est d'une couleur verte, d'un éclat gras, et possède une cassure écailleuse. Comme les silicates aqueux, il est facilement attaquable par l'acide chlorhydrique. Sa composition est très variable.

On le rencontre à Frankestein, en Silésie; il a l'aspect terreux. Sa densité est 2,23 à 2,76 et sa dureté 2,5.

Minerais de la Nouvelle-Calédonie et de l'Espagne.

Il existe dans la Nouvelle-Calédonie de riches gisements de minerais de nickel. Ce sont des hydrosilicates de magnésie et de nickel contenant parfois du fer; mais le fer n'est pas combiné et ne paraît se rencontrer qu'à l'état adventif par veines et nodules isolés.

On trouve ce minerai au sein de masses serpentineuses très abondantes en

divers points de l'île de Nouméa, associés avec des euphotides, diorites, amphibolites, etc. Tantôt ils forment sur ces roches comme un enduit d'un beau vert; tantôt ils forment des filets qui peuvent prendre l'importance et la régularité de filons, tantôt enfin ils se présentent en rognons ou amas. Ce minerai, auquel le nom de *garniérite* a été attribué, est une variété de *pimélite* (Garnier).

Il y a aussi dans la province de Malaga, en Espagne, un minerai de nickel exempt d'arsenic et constituant un silicate comme celui de la Nouvelle-Calédonie. Il contient 8,96 pour 100 de nickel et il est exempt de cobalt (Meissonnier).

PRINCIPALES SUBSTANCES CONTENANT DU NICKEL.

On trouve de petites quantités de nickel dans la chrysolite, l'olivine, la météorite, la chrysoprase, la serpentine.

Différents produits métallurgiques provenant de minerais nickélifères ont conservé ce métal. Il est ordinairement concentré en combinaison avec l'arsenic, le cobalt et le fer dans les mattes et régules sulfurés obtenus dans la fonte de certains minerais d'argent, de plomb et de cuivre, ou il se dépose avec les sulfures métalliques dans les *speiss*, particulièrement dans les speiss de cobalt. Il se trouve aussi dans le cuivre noir obtenu industriellement et dans certaines scories.

On a également signalé la présence du nickel dans une pierre d'aimant du Tyrol (Pettersen), dans l'eau minérale de Neyrac (Mazade, Henry), dans les cendres d'un schiste bitumeux et dans celles d'un benjoin (Buchner et Kaiser).

Le fer météorique de Lenarto et celui de Charcas contiennent de 5 à 7 pour 100 de nickel (Damour), celui de Santa-Catarina (Brésil) contient 36 pour 100 de nickel et 64 pour 100 de fer, composition qui répond approximativement à la formule Fe^2Ni (Guignet et Ozorio).

PRÉPARATION DU NICKEL.

Parmi les anciens procédés de préparation du nickel, nous citerons les suivants :

1° *Réduction du protoxyde par la chaleur.* — On obtient cette réduction en chauffant le protoxyde ou son carbonate dans un four à porcelaine (Richter). D'après différents auteurs : Gmelin, Liebig et Woehler, et Laurent, c'est l'oxyde de carbone de la flamme qui détermine la réduction. On peut arriver au même résultat par un violent feu de forge.

2° *Réduction par l'hydrogène.* — Quand on soumet l'oxyde porté au rouge à l'action d'un courant d'hydrogène, il se réduit. Il n'est pas nécessaire d'em-

ployer une température aussi élevée, car à 194 degrés le protoxyde se convertit en sous-oxyde, et à 270 degrés il passe à l'état de poussière métallique (W. Miller). Le protochlorure réduit par l'hydrogène fournit des paillettes métallurgiques brillantes (Péligot).

3° *Réduction par le charbon.* — On mélange le protoxyde ou son carbonate avec du miel, de l'eau et de l'huile, de manière à former une pâte que l'on divise en petits cubes et que l'on dessèche ainsi. On place cette matière dans un creuset et on la recouvre d'une couche de charbon en poussière, on la chauffe pendant trois heures au rouge blanc. Berthier et Erdmann renfermaient le mélange desséché dans un creuset brasqué couvert et le recouvraient d'une couche de verre pulvérisée, ils chauffaient ensuite au feu de forge.

En chauffant à une température très élevée, ils obtenaient une masse métallique fondue riche en carbone, à la plus basse température où la réduction pouvait s'effectuer ; le métal produit était poreux, vert et ne contenait qu'une petite quantité de carbone (Berthier).

4° *Réduction de l'oxalate* (Dœbereiner, Berzélius). — Cette méthode consiste à chauffer au rouge sous une couche de verre pulvérisé, exempte de métaux, de l'oxalate de protoxyde de nickel ou de l'oxalate de protoxyde de nickel et d'ammoniaque. On obtient ainsi un métal pulvérulent.

5° *Réduction par l'électrolyse* (A. et E. Becquerel). — On soumet à l'action d'un courant électrique assez faible une solution de sulfate de nickel pur ou plutôt de sulfate double de nickel et d'ammoniaque, maintenue neutre par l'addition d'ammoniaque. Le dépôt de nickel qui se forme ainsi est d'un blanc brillant avec des reflets jaunâtres.

PURIFICATION DU NICKEL DU COMMERCE.

Le commerce livre du nickel métallique sous la forme de petits cubes ayant un volume d'un centimètre cube environ. Cette matière contient des métaux étrangers, fer, cuivre, cobalt en proportion plus ou moins considérable, comme le témoignent les analyses suivantes faites sur des échantillons de diverses provenances :

	1.	2.	3.	4.
Nickel...........	56,25	73,30	86,40	97,29
Cobalt...........	»	22,10	12,00	1,25
Cuivre..........	27,5	traces	traces	0,32
Fer.............	12,55	1,60	0,22	0,89
Soufre..........	»	2,50	0,10	»
Silice...........	3,70	0,50	1,40	»

N° 1. Nickel d'Allemagne (Lassaigne).
2. — d'Angleterre —
5. — de Joachimstal.
4. — de Dillenburg (Nassau) (Heusler).

1° *Procédé de Deville.* — H. Sainte-Claire Deville, pour purifier le nickel commercial, le dissout dans l'acide nitrique, puis il évapore la solution pour que le fer se dépose en présence d'un excès de nickel. Il reprend le résidu par l'eau et soumet à l'action de l'hydrogène sulfuré la solution suffisamment étendue. Après avoir séparé par filtration les sulfures précipités, il concentre la solution et la traite par l'acide oxalique, tout en maintenant l'ébullition pour précipiter l'oxalate de nickel insoluble dans un excès d'acide oxalique. Il obtient ainsi de l'oxalate de nickel pur, qu'il enferme dans un double creuset de chaux et qu'il soumet à un feu assez violent pour fondre le nickel, provenant de la réduction, en un culot de nickel homogène. Le métal ainsi purifié ne contient plus que des traces de cuivre et de silicium (Deville).

2° *Procédé de Schneider.* — Le nickel commercial est dissous dans l'acide chlorhydrique aiguisé d'acide nitrique. Dans la dissolution étendue d'eau, le cuivre et l'arsenic sont précipités par l'hydrogène sulfuré, et la liqueur concentrée est débarassée de l'oxyde de fer par l'ammoniaque. Le nickel et le cobalt sont alors précipités à l'état de sulfures par le sulfure d'ammonium, redissous une première fois par l'eau régale, une seconde fois dans l'acide chlorhydrique faible. Le cobalt est amené à l'état de peroxyde dans la liqueur au moyen d'un courant de chlore ; on le précipite par le carbonate de baryte. On filtre la solution et on sépare la baryte dissoute par l'acide sulfurique. On abandonne ensuite à la cristallisation. La dissolution aqueuse de ces cristaux, faiblement acidulée par l'acide chlorhydrique, est précipitée par une dissolution concentrée d'acide oxalique. L'oxalate de nickel, lavé à l'eau froide, est séché et réduit par l'hydrogène à une température suffisante pour produire l'agglomération superficielle du métal (Schneider). On peut le fondre dans un creuset de terre sous une couche de borax (Thompson).

3° *Procédé de Winkler.* — On dissout le carbonate de nickel du commerce dans l'acide chlorhydrique, et on le traite plusieurs fois à chaud par l'hypochlorite de soude pour séparer le cobalt et le fer ; on précipite le cuivre et l'arsenic par l'hydrogène sulfuré, puis, après avoir chassé l'hydrogène sulfuré, on précipite le nickel par le carbonate de soude. Le carbonate de nickel est transformé en chlorure par l'acide chlorhydrique, ce sel est purifié par une sublimation dans un courant de chlore sec et réduit par l'hydrogène pur (Winkler).

4° *Procédé de Terreil.* — Le nickel du commerce est un alliage de nickel, de cuivre et de fer, dans lequel la proportion du nickel varie de 40 à 90 pour 100. M. Terreil purifie ce métal en le dissolvant dans sept ou huit fois son poids d'eau régale, et en ajoutant à la dissolution chaude des pointes de fer pour séparer le cuivre. Dans la liqueur separée du cuivre, on peroxyde le fer au moyen d'un courant de chlore ou d'acide azotique, on fait ensuite passer le fer et le nickel à l'état de sulfate, en ajoutant de l'acide sulfurique à 66 degrés, dans le rapport de deux parties d'acide pour une partie de nickel employé, puis on évapore à sec pour chasser les acides chlorhydrique et azotique, et l'on reprend le résidu par l'eau, qui laisse souvent une partie du fer à l'état de sous-sulfate

insoluble. On précipite enfin le fer par le carbonate de baryte préparé par précipitation, en l'ajoutant peu à peu et en léger excès à la liqueur chauffée de 50 à 60 degrés. La précipitation est complète quand le carbonate de baryte ne détermine plus d'effervescence et ne se recouvre plus de peroxyde de fer. Du sulfate de nickel pur reste dans la liqueur: on le fait cristalliser par évaporation (Terreil).

Voir à l'article MÉTALLURGIE les procédés de préparation industrielle.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.

C'est un métal brillant, blanc d'argent tirant sur le gris d'acier. Il possède parfois une apparence cristalline et semble formé par un agrégat de cristaux réguliers (Rose).

Sa densité varie suivant l'état sous lequel il est obtenu, comme le témoignent les chiffres donnés par les divers expérimentateurs qui l'ont déterminée.

Nickel réduit par le charbon et fondu, densité...	8,38	(Tuputti).
— réduit par l'oxyde de carbone..........	8,279	(Richter).
— —	8,402	(Tourte).
— réduit par l'hydrogène...........	8,979-9,251	(Rammelsberg).
— purifié par le deuxième procédé et fondu..	8,575	(Thompson).
— provenant de la réduction de l'oxalate....	8,637	(Brunner).
— réduit par le charbon..................	9,0	(Vauquelin et Hauy).
— —	8,906	(Scrhöder).
Nickel forgé après réduction par le charbon.....	8,82	(Tupputi).
— après réduction par l'oxde de carbone.	8,666	(Richter).
— — —	8,932	(Tourte).

Quand il a été réduit par la chaleur, il est dur, susceptible de prendre un beau poli, complètement ductile, et on peut soit à froid, soit à chaud, le laminer en feuilles n'ayant qu'un centième de pouce d'épaisseur et l'étirer en fil de $\frac{1}{56}$ de pouce de diamètre (Richter).

Sa ténacité est plus considérable que celle du fer : un fil de nickel ne se rompt que par la traction d'un poids de 90 kilogrammes, quand celle d'un poids de 60 kilos suffit pour rompre un fil de fer de même diamètre (Deville).

Il se forge très facilement sans subir d'oxydation marquée. Il encrasse fortement les limes; il s'échauffe quand on le ploie et se brise avec une cassure baveuse.

La présence du carbone ou du manganèse diminue sa ductilité, et il arrive, quand il a été préparé au moyen de la réduction par le charbon, qu'il soit moins ductile que le zinc: il est cassant à froid et peu malléable à chaud. Quand il a été préparé par réduction de l'oxalate, il s'étend bien d'abord sous le marteau, puis il se brise en fragments d'un grain gros et très brillant (Brunner).

On peut, quand il est pur, le braser aussi bien que le fer.

Fusion. — Le nickel obtenu par réduction directe au moyen de la chaleur est au moins aussi difficile à fondre que le manganèse (Richter) ; mais sa fusibilité

augmente quand il contient du carbone, et elle peut devenir égale à celle de la fonte de fer (Tupputi, Erdmann). Le nickel pur est plus fusible que le cobalt et le fer (Thompson). Il se contracte beaucoup par le refroidissement, quand il a été préparé au moyen du charbon.

Voir à l'article MÉTALLURGIE les détails de l'opération dans laquelle C. Winkler fond d'importantes quantités de ce métal.

Occlusion. — Le nickel du commerce, vendu sous forme de cubes, est très poreux, il en est ainsi du nickel pur. Employé comme électrode dans un voltamètre, il se charge d'hydrogène, et, plongé sous l'eau, il peut dégager jusqu'à 165 fois son volume de ce gaz. Après avoir subi cette opération, il est devenu grenu, cassant, et donne une poussière noire, quand on le broie. Le nickel compact n'absorbe pas d'hydrogène; mais il se polarise et se maintient en cet état beaucoup plus longtemps que les autres métaux, si l'on en excepte le palladium (Raoult).

Chaleur spécifique. — Regnault a trouvé que la chaleur spécifique du nickel, préparé par la calcination de l'oxalate en vase clos, est 0,1086; le nickel dont il s'est servi était très carburé, ce qu'il a reconnu en le dissolvant dans l'acide chlorhydrique.

Le nickel obtenu par la calcination au feu de forge de l'oxyde de nickel et de sel ammoniac lui a donné 0,10752. Un autre échantillon donné par M. Dumas, 0,11082 (moyenne de 5 déterminations). Le produit de cette valeur par le poids atomique du métal est 38,78.

Magnétisme du nickel. — Gay-Lussac avait indiqué les nombres 2 et 1 pour exprimer le rapport du magnétisme du fer à celui du nickel, mais il est probable qu'il a opéré, comme Lampadius, sur des échantillons impurs.

De très petites quantités de nickel, de cobalt et de fer purs, réduits par l'hydrogène, paraissent avoir à poids égal le même magnétisme (E. Becquerel).

Arndsten a constaté que, sous l'influence de forces magnétisantes faibles, le nickel s'aimante cinq fois autant que le fer, tandis que, sous l'influence de forces magnétiques puissantes, il s'aimante cinq fois moins. Plücker avait déjà constaté que le cobalt est plus magnétique pour des forces faibles et moins magnétique pour des forces plus grandes.

Rowland a reconnu que le magnétisme développé dans un anneau de nickel est moindre que dans un anneau de fer.

Les intensités magnétiques paraissent croître un peu avec la température jusqu'au voisinage de la température critique, située vers 400 degrés, où le nickel perd presque entièrement la faculté d'être attiré par un aimant; l'intensité magnétique développée étant 10000,0 à la température ordinaire, à 400 degrés elle est réduite à 2,4 (E. Becquerel).

Les nickels carburés et forgés possèdent une force coercitive assez grande qui disparaît avant le magnétisme temporaire, quand on échauffe graduellement ces métaux. La saturation a lieu avec des intensités magnétiques plus faibles que pour le fer.

Quand le nickel est fondu, poreux et sensiblement pur, ses propriétés magnétiques sont très voisines de celles du fer, et le rapport des intensités magnétiques pour des intensités faibles à la température ordinaire, commence par décroître, passe par un minimum, puis augmente, atteint un maximum et décroît ensuite jusqu'à une limite inférieure.

L'existence d'une force coercitive a pour effet de diminuer les actions magnétiques temporaires; un recuit prolongé rapproche l'une de l'autre les propriétés magnétiques des échantillons de nickel de celles du fer doux (H. Becquerel).

Pouvoir rotatoire magnétique. — Les sels de nickel ont un pouvoir rotatoire magétique positif, de sorte que leurs dissolutions exercent sur la lumière polarisée une action plus grande que celle de l'eau qu'ils contiennent. Ce pouvoir rotatoire positif est assez marqué, et comparable à celui des sels de zinc ou d'étain.

Dans la lumière qui a traversé une épaisseur de 44 millimètres de chlorure de nickel en dissolution médiocrement concentrée, le rouge, l'orangé, le violet et l'indigo sont presque éteints, le bleu et le jaune notablement affaiblis, et le maximum d'intensité correspond aux rayons verts (Verdet).

Conductibilité et résistance électrique. — Quand on soumet le nickel à l'influence de forces magnétiques, la conductibilité de ce métal est diminuée dans la direction parallèle aux forces magnétiques et augmentée dans la direction perpendiculaire (Thomson).

Matthiesen a déterminé la résistance spécifique qu'offre au passage d'un flux homogène d'électricité une portion de nickel ayant 1 cm de long et 1 qm de section: cette résistance évaluée en unités électromagnétiques C. G. S. a été trouvée égale à 12600 pour le nickel.

La résistance d'un fil de un mètre de longueur et d'un millimètre de section est 0,1604 ohms (Matthiesen).

Raies spectrales. — Une solution de chlorure de nickel soumise à l'influence de l'étincelle électrique a fourni à M. Lecoq de Boisbaudran des raies spectrales aux longueurs d'onde suivantes :

547,6	raie très vive (en millioniemes de millimètre).
508,1	vive.
503,6	
501,7	
498,4	
486,7	
471,5	assez vive.
440,1	

Thalèn a déterminé un plus grand nombre de raies appartenant au nickel en se servant d'une bobine pouvant donner des étincelles d'une longueur de 30 centimètres dans l'air, actionnée par une pile de 4 éléments Bunsen, et dont les électrodes étaient en communication avec les pôles d'un condensateur

de 20 décimètres carrés de surface, appareil ayant servi à Kirchhoff pour l'étude du spectre solaire ; voici le tableau qu'il a donné :

617,57	514,20	493,51	440,17
611,53	513,68	491,76	
610,75	511,49	490,39	
589,20	509,97	487,29	
585,65	509,85	486,53	
547,59	508,06	485,47	
517,56	507,97	483,02	
516,83	503,46	482,84	
515,51	501,65	478,58	
514,57	498,33	471,37	
	497,96	464.40	

Les raies 516,83, 514,21, 513,68, 485,48 avaient étaient supposées communes au nickel et au fer, mais elles ont pu être dédoublées par Liveing et Dewar, et la raie dédoublée appartenant au nickel est de réfrangibilité différente de celle du fer.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

Oxydation du nickel. — Le nickel ne s'oxyde pas d'après Richter à la température ordinaire, même dans l'air humide ; d'après Thompson il devient à l'air d'une couleur jaune pâle ; à température élevée, il prend différentes nuances comme l'acier, et il se convertit au rouge en un protoxyde vert d'herbe. Quand on le maintient plus longtemps au rouge, il se convertit en une masse brune cassante qui constitue soit un sous-oxyde, soit un mélange de sous-oxyde et de métal, attirable à l'aimant (Tupputi).

Il ne s'oxyde pas d'une manière sensible quand on le forge, et il devient vert foncé par le martelage.

Le nickel plongé dans l'oxygène sur un charbon allumé brûle avec pétillement.

Chaleur de combustion. — Dulong a trouvé qu'un litre d'oxygène, en brulant du nickel, dégage 5323 calories, et 1 gramme de ce gaz, dans les mêmes conditions, 3706 calories.

Chaleur de formation des composés du nickel. — Voici les quantités de chaleur mesurées dans la formation des composés suivants, à la température initiale de 18 degrés :

NiCl	74 530	calories.
NiOHO	60 840	—
$Ni^2O^3 3HO$	120 380	—
$NiO^2.SO^2.7HO$	162 970	—
$2NiO^2.2HO$	— 1300	—
$NiO^2H.2HCl + n HO$	22 580	—
$NiO^2.HO.SO^2 + n HO$	26 110	—
$NiCl + n HO$	19 170	—
$NiOSO^3 + 7HO + n HO$	— 4250	—
$Ni.Cl + n HO$	93 700	—
$Ni.O.SO^2 + n HO$	86 950	—

(Thomsen).

Voir le rapprochement établi par Thomsen entre les composés du nickel et ceux du cobalt à l'article *Chaleur de formation des composés du cobalt.*

Nickel pyrophorique. — C'est Magnus qui a constaté le premier que le nickel réduit par l'hydrogène à basse température est pyrophorique.

Le protoxyde de nickel porté à la température de 210-214 degrés dans un courant d'hydrogène perd rapidement d'abord, puis lentement 11,1-14,1 pour 100 d'oxygène. Il semble se transformer en un oxyde Ni^2O dont la formation exigerait une perte de 10,67 pour 100 d'oxygène, à 270 degrés, il passe à l'état métallique (W. Müller).

Quand on maintient le protoxyde de nickel en poudre dans un courant d'hydrogène, il ne change pas d'aspect, il reste de couleur clair, mais à 230 ou 240 degrés, il noircit, la réduction se termine et on obtient un métal pyrophorique à la température ordinaire.

Cette matière brûle avec moins d'éclat que le fer pyrophorique, et on peut à peine apercevoir la lueur de la combustion dans une salle bien éclairée. Le nickel est passé en majeure partie à l'état de peroxyde (Moissan).

Décomposition de l'eau et dissolution dans les acides. — Le nickel ne décompose pas l'eau à froid ; au rouge il décompose très lentement la vapeur d'eau, et se recouvre d'un protoxyde vert-olive clair finement cristallisé (Regnault).

Quand il est exposé à l'action de l'eau et de l'air, et particulièrement quand l'eau contient de l'acide sulfurique, il se transforme en un oxyde vert (Schönbein).

Il se dissout avec dégagement d'hydrogène, mais très lentement dans les acides phosphorique, sulfurique et chlorhydrique étendus en donnant des sels de protoxyde.

L'acide nitrique, au contraire, dissout très facilement le nickel en donnant un dégagement de gaz nitreux.

Ce métal réduit très difficilement l'acide sulfurique chauffé au dégageant de l'acide sulfureux. Dans ces différents cas, il se forme des sels de protoxyde.

Passivité du nickel. — Le nickel peut être oxydé superficiellement dans la

flamme d'une lampe à alcool, et, plongé encore chaud dans l'acide nitrique fumant, il est devenu passif comme le fer (Nicklès).

Le nickel est aussi passif dans l'acide nitrique concentré (Deville).

Le métal fondu est fort difficilement attaqué à froid par les acides, si ce n'est l'acide azotique (Tissier).

Le salpêtre détermine l'oxydation du nickel porté au rouge.

Equivalent du nickel. — Considéré au point de vue atomique, le nickel se comporte comme un métal diatomique ou bivalent, parfois même il devient quadrivalent. L'équivalent ordinairement adopté pour le calcul des analyses est de 29,5; et le poids atomique 59. Voici les principales déterminations qui en ont été faites.

Rothhoff a traité une quantité importante de protoxyde de nickel par l'acide chlorhydrique et a dosé le chlore dans le chlorure obtenu; il a trouvé ainsi 29,53 pour l'équivalent (59,07 pour le poids atomique). Berthier a confirmé l'exactitude de ce chiffre.

En analysant le protoxyde, Erdmann et Marchand ont trouvé de 29,26 à 29,38.

L'analyse du sulfate anhydre a fourni à Marignac des résultats variant de 29,2 à 29,5, celle du chlorure anhydre de 29,4 à 29,64.

Schneider a analysé l'oxalate de protoxyde et a trouvé comme moyenne de quatre opérations 58,05 en prenant $O = 16, H = 1$ et $C = 12$.

Dumas a dosé le chlore dans le chlorure et a obtenu, dans cinq opérations, des nombres variant de 29,49 à 29,53.

Russell a réduit le protoxyde par l'hydrogène, en le maintenant pendant longtemps à haute température; la moyenne de ses opérations est 29,37.

Sommaruga a déterminé l'acide sulfurique contenu dans le sulfate double de protoxyde de nickel et de potassium, et la moyenne de six opérations est 58,03; il l'a calculée en prenant $S = 32, O = 16, H = 1, K = 39,2$.

Winkler a décomposé au moyen du nickel le chlorure double de sodium et d'or et en prenant $Au = 196$, il a calculé comme moyenne de quatre opérations $Ni = 59,05$.

Russell a cherché de nouveau le poids atomique du nickel en déterminant l'hydrogène dégagé en décomposant l'acide chlorhydrique par le nickel, pur, la moyenne de quatre opérations est $Ni = 58,70$ pour $H = 1$.

Lee a dosé le nickel dans les nickelocyanures de strychnine et de brucine; moyenne de douze expériences $Ni = 58,01$.

M Baubigny a déterminé l'équivalent du nickel par la calcination du sulfate. Ce sel, débarassé avec soin du cobalt par les procédés de Fischer et Laugier (azotite et oxalate), a été précipité à l'état de sulfure, et transformé de nouveau en sulfate par dissolution dans l'eau régale, fut soumis à la calcination. La décomposition du sulfate est lente; il a fallu soixante heures pour que le poids fût constant : $Ni = 29,372$, pour $S = 16$; mais si l'on prend $S = 16,037$, $Ni = 29,339$.

Zimmermann, en réduisant par l'hydrogène le protoxyde de nickel, a trouvé, $Ni = 58,56$ en prenant $O = 15,96$.

COMBINAISONS DU NICKEL AVEC LES MÉTAUX, ALLIAGES

NICKEL ET ALUMINIUM.

On obtient cet alliage par la fusion de 8 parties d'aluminium avec 3 parties de chlorure de nickel sublimé et 20 parties d'un mélange de chlorure de potassium. On se débarrasse de la gangue en lavant le culot à l'acide chlorhydrique étendu. Cette substance a pour formule Al^6Ni; elle se présente en grandes lames cristallines d'un blanc d'étain, soluble dans l'acide chlorhydrique concentré. Chauffé dans le gaz chlorhydrique sec, elle donne du chlorure d'aluminium qui se volatilise et un résidu de nickel métallique (Wöhler et Michel).

NICKEL ET ANTIMOINE.

Le minerai de nickel, désigné sous le nom de Breithauptite (voir précédemment), est un alliage de nickel et d'antimoine qu'il est facile de reproduire artificiellement, en fondant les deux métaux à équivalents égaux ($Ni = 59$ et $Sb = 122$); l'alliage obtenu possède les mêmes caractères que le minéral (Stromeyer).

NICKEL ET BISMUTH.

Alliage lamelleux et cassant.

NICKEL ET FER.

L'alliage de fer et de nickel se trouve dans la nature sous forme de fer météorique ou spéculaire. La proportion de nickel dans ces substances est très variable. Une météorite de Lenarto, l'autre de Charcas, ne renferment que de 5 à 7 pour 100 de nickel; une autre météorite tombée dans la province de Santa-Catarina, au Brésil, contient 36 de nickel pour 64 de fer, et, par suite, sa composition peut être représentée par la formule Fe^2Ni, sa densité est 7,75 (Guignet et Ozorio d'Alminta).

Les propriétés de ces substances naturelles sont très différentes suivant la teneur en nickel; celles qui sont peu riches en nickel s'oxydent assez vite sous la double influence de l'air et de l'eau; celle de Santa-Catarina résiste absolument à l'oxydation, ce qui tient à la très forte proportion de nickel qu'elle contient.

On reproduit facilement, en fondant ensemble ces métaux, des alliages de

fer et de nickel, qui présentent les mêmes propriétés que les météorites précédentes, différentes suivant la proportion de nickel.

Un alliage composé de 62 parties d'acier et de 38 parties de nickel résiste tout à fait aux agents d'oxydation (Damour, Boussingault).

NICKEL ET COBALT.

On obtient l'alliage de ces métaux par fusion.

NICKEL ET CUIVRE.

Les alliages de nickel et de cuivre sont blancs; 1 dixième de nickel suffit pour modifier beaucoup la couleur naturelle du cuivre: un alliage contenant 10 parties de cuivre pour 4 de nickel est blanc d'argent.

Les alliages de nickel et de cuivre servent à la fabrication du *maillechort packfong* ou *argentan* qui n'est qu'un alliage de cuivre, de zinc et de nickel, connu depuis longtemps en Chine et fabriqué actuellement en France et en Allemagne.

L'alliage à parties égales de nickel et de cuivre, fabriqué avec un métal contenant 98 pour 100 de nickel pur, se prête facilement à la refonte et à la préparation du maillechort. Le maillechort à 15 pour 100 de nickel obtenu avec cette matière première est remarquable par sa malléabilité, son homogénéité et sa blancheur. On peut le laminer en feuilles n'ayant que 5 centièmes de millimètres d'épaisseur, l'étirer en fil et le travailler de toutes façons (Christoffle et Bouilhet).

L'alliage de la monnaie de billon renferme 74 pour 100 de cuivre pour 25 pour 100 de nickel et 1 pour 100 de métaux divers.

Voici la composition d'un certain nombre d'alliages du nickel :

	Cuivre.	Nickel.	Zinc.		
Pacfong chinois ou toutenague.........	55,00	23,00	17,00	Étain Fer	2,00 3,00
— — —	43,80	15,60	40,60	»	»
Cuivre blanc chinois (de densité 8,432)..	40,40	31,60	25,40	Fer	2,60
Maillechort français le plus pur........	50,00	18,75	31,25	»	»
Packfong parisien....................	62,00	15,00	23,00	»	»
—	66,00	19,30	13,60	»	»
—	65,00	16,80	13,00	Étain Fer	0,20 3,40
Packfong allemand, pour couverts......	50,00	25,00	25,00	»	»
— pour sellerie, éperons.	57,00	20,00	20,00	»	»
Maillechort fort élastique anglais........	57,40	13,00	25,00	Fer	3,00
Alliage pour monnaie de billon........	74,00	25,00	»	Mét. div.	1 p. 100

NICKEL ET MERCURE, AMALGAME DE NICKEL.

On l'obtient :

1° En traitant le chlorure de nickel par l'amalgame de zinc (Damour) ;

2° En faisant réagir l'amalgame de sodium sur le chlorure de nickel ;

3° En décomposant par la pile le chlorure de nickel, en présence d'une électrode négative de mercure (Moissan).

Ces amalgames ont une consistance pâteuse, et ils laissent une masse d'un gris noir de nickel métallique plus ou moins agglutiné, quand on les distille dans l'hydrogène. Ils sont peu stables et s'oxydent rapidement au contact de l'air et de l'eau. Regnault a démontré qu'ils se forment avec absorption de chaleur; ils rentrent donc dans la classe des corps endothermiques de M. Berthelot (Moissan).

NICKEL ET OR.

L'alliage formé par ces deux métaux est dur, très malléable, susceptible d'un beau poli ; il est magnétique comme le nickel lui-même (Lampadius).

NICKEL ET PLOMB.

Ces deux métaux donnent un alliage difficile à obtenir gris, lamelleux et cassant (Cronstedt, Tupputi).

NICKEL ET PALLADIUM.

Cet alliage est brillant, très malléable (Clarke). L'alliage à parties égales est blanc, dur, très ductile. Sa densité est égale à 11,22. Il absorbe environ 70 volumes d'hydrogène en se dilatant de deux millièmes de sa longueur (Graham).

NICKEL ET PLATINE.

Alliage blanc jaunâtre, ductile, d'une fusibilité voisine de celle du cuivre ; il est magnétique (Lampadius).

COMBINAISONS AVEC LES MÉTALLOÏDES

I. — COMPOSÉS BINAIRES

OXYDES DE NICKEL

Pour les caractères généraux des sels de nickel voir l'article *Analyse*.

PROTOXYDES

PROTOXYDE ANHYDRE.

NiO.

On connaît un minéral de cette composition, on le désigne sous le nom de *bunsénite* (voir précédemment *Minerais de nickel*).

On le prépare :

1° En chauffant au rouge de l'hydrate ou du carbonate de protoxyde à l'abri de l'air. S'il contient du peroxyde, on l'en débarrasse en le chauffant à 100 degrés dans un courant d'hydrogène (Erdmann) ;

2° On peut aussi réduire le nitrate en le maintenant assez longtemps au rouge sur un feu de forge. Si la température est insuffisante, le protoxyde reste gris et contient du peroxyde (Russell).

Obtenu dans ces conditions, le protoxyde est une poudre gris verdâtre, vert-olive ou gris noir quand elle a été préparée au rouge blanc, non magnétique, dont la densité est 6,661 (Rammelsberg). La décomposition du nitrate donne surtout une poudre d'un vert pur, qui ne s'oxyde ni à la température ordinaire, ni au rouge, et se dissout dans l'acide chlorhydrique sans dégager du chlore (Russell).

La *bunsénite* a été reproduite de plusieurs façons :

1° En soumettant à la température d'un four à porcelaine un mélange de borate, de protoxyde de nickel et de chaux, et en dissolvant le borate de chaux dans l'acide chlorhydrique froid (Ebelmen) ;

2° En faisant passer sur du nickel porté au rouge de la vapeur d'eau qui se décompose lentement (Regnault) ;

3° En fondant dans un creuset de platine à la température du rouge vif, du sulfate de protoxyde de nickel dans du sulfate de potasse, et en enlevant, par des lavages, les résidus de sel potassique (Debray).

Les cristaux ainsi obtenus sont des cubo-octaèdres de couleur verte ou vert-

olive et dont la densité est 6,8. Ils sont à peine attaquables par les acides et se volatisent seulement un peu à la température du four à porcelaine (Elsner).

On a trouvé des cristaux de protoxyde de nickel dans les premières portions du cuivre brut soumis à l'affinage. Ces cristaux sont microscopiques, gris noir, d'un éclat métallique et d'une densité $= 6{,}605$, inattaquables par les acides et par l'eau régale, à peine attaquables par l'acide sulfurique concentré bouillant, mais se dissolvant dans le bisulfate de potasse fondu (Genth, Sandberger).

Le protoxyde de nickel est réduit au rouge à l'état métallique non seulement par le charbon, l'oxyde de carbone et l'hydrogène, mais aussi par le potassium et par le sodium. La réduction a lieu avec ce dernier métal à une température un peu inférieure à son point de fusion avec incandescence.

D'après Sidot, il peut être réduit par l'action de la chaleur seule; ce fait, qui avait déjà été annoncé par Richter, tendrait à faire placer le nickel parmi les métaux précieux ; mais cette manière de voir a été contestée par Liebig, Wöhler et Laurent, qui ont attribué cette réduction à la présence de l'oxyde de carbone dans le four à porcelaine. Sidot cependant a opéré dans un creuset de platine placé dans un creuset de terre.

Le protoxyde de nickel est réduit à haute température par le gaz ammoniac sec sous forme d'une poudre noire métallique (Vorster).

Il est également réduit sur le charbon dans la flamme intérieure du chalumeau en présence du carbonate de soude (Berzélius).

Il est enfin transformé par le soufre en sulfure de nickel.

HYDRATE DE PROTOXYDE.

$4\,NiO,5\,HO.$

En at... $Ni^4O^9H^{10} = 4\,Ni(OH)^2 + H^2O.$

Il s'obtient, soit en précipitant par les alcalis un sel de nickel dissous dans l'eau, soit en chauffant avec de la potasse ou de la soude un sel de nickel insoluble, et en lavant le produit à l'eau bouillante pour enlever les alcalis qui ont été entraînés dans la précipitation.

On peut aussi décomposer par la chaleur le protoxyde de nickel et d'ammoniaque ou le précipiter par les alcalis.

Le précipité blanc obtenu retient toujours une petite quantité de l'acide du sel qui a servi à le préparer, à moins que cet acide ne soit l'acide azotique. Il est nécessaire, pour s'en débarasser complètement, de laver le précipité à froid jusqu'à ce qu'il ne donne plus une réaction alcaline, puis de laver à l'eau ammoniacale, et finalement à l'eau chaude (Teichmann).

Pelouze et Frémy l'ont obtenu sous la forme d'une poudre verte cristalline, en laissant au contact avec un excès d'ammoniaque une solution de carbonate de protoxyde, ou même en faisant bouillir celle-ci. Tupputi a obtenu de la sorte un précipité floconneux vert-pomme, légèrement soluble dans l'eau.

Cet hydrate ne perd pas d'eau à 100 degrés, mais il se déshydrate par calcination. L'ammoniaque le dissout rapidement, en donnant une solution bleu

violacé si elle renferme beaucoup d'ammoniaque, bleu d'azur, si le nickel prédomine.

Cette dissolution gonfle la soie et finit par donner une liqueur jaune brun, précipitable par les alcalis et non par les sels alcalins. Elle ne dissout ni la cellulose, ni l'amidon.

Le sel ammoniac dissout également l'hydrate avec dégagement d'ammoniaque (Demarçay).

L'air contenant de l'acide sulfureux réagit sur l'hydrate récemment précipité, en lui communiquant une couleur d'abord brune, puis noire. Il s'est formé ainsi du sesquioxyde de nickel, qui, sous l'influence d'un excès d'acide sulfureux, est ramené à l'état de protoxyde (Wicke).

SESQUIOXYDES.

SESQUIOXYDE ANHYDRE OU PEROXYDE DE NICKEL.

Ni^2O^3.

La *nicomélane* possède la composition du sesquioxyde.

On le prépare :

1° En chauffant à une température inférieure au rouge et en ayant soin d'agiter constamment du nitrate de protoxyde de nickel finement pulvérisé (Berzélius, Vorster);

2° On peut aussi l'obtenir en chauffant à l'air à une température suffisante du carbonate de protoxyde (Proust).

Il se présente sous la forme d'une poudre noire dont le poids spécifique est 4,846 (Herapath).

Maintenu au rouge, il se transforme en protoxyde en dégageant de l'oxygène.

Il ne peut former de sels avec les acides, car quand on le dissout dans l'acide nitrique ou dans l'acide sulfurique, il dégage de l'oxygène, du chlore dans l'acide chlorhydrique. Dissous même dans l'eau ammoniacale, il se change en protoxyde en faisant dégager de l'azote (Proust, Winkelblech).

Chauffé à une température convenable dans un courant d'hydrogène, il devient vert jaunâtre, puis jaune, ce qui indique sa transformation en protoxyde. Il en est ainsi dans le gaz ammoniac sec, quand la température n'est pas trop élevée, mais au rouge vif il laisse un résidu métallique (Vorster).

HYDRATE DE PEROXYDE, $Ni^2O^3, 2HO$.

Il a d'abord été observé par Fischer; on l'obtient au pôle positif dans l'électrolyse d'une solution alcaline de tartrate de nickel. Il forme ainsi un dépôt brun noir dont la densité est 2,744 et qui contient 54,8 ; 55,4 ; 56,4 pour 100 de nickel, alors que le calcul de la formule précédente exige 54,55 (Wernicke).

HYDRATE DE PEROXYDE $Ni^2O^3, 3HO$.

At... $Ni^{2VI}(OH)^6$.

Il se produit par l'action prolongée du chlore sur l'hydrate ou le carbonate de protoxyde maintenus en suspension dans l'eau (Proust, Lassaigne, Demarçay). Un tiers du nickel se dissout en passant à l'état de chlorure de nickel.

$$3NiO + 2Cl = Ni^2O^3 + NiCl^2.$$

Avec l'eau de brôme, Balard a obtenu de la sorte ce composé et du bromure de nickel.

On peut aussi l'obtenir en chauffant l'hydrate ou le carbonate de protoxyde avec une solution aqueuse de chlorure de chaux, ou d'eau de Javel (Demarçay), soit même en chauffant un sel de nickel avec de l'acide acétique et de l'hypochlorite de soude. Dans ce cas, il forme un précipité bleu foncé presque noir.

D'après Bayley, la composition de l'oxyde, qui prend naissance sous l'influence des hypochlorites, devrait être représentée par la formule Ni^3O^5, et cet oxyde serait assez instable pour être décomposé en partie par un seul lavage à l'eau froide.

Il a déjà été dit, au sujet de l'hydrate de protoxyde, que sous l'influence de petites quantités d'acide sulfureux contenu dans l'air, ce corps se recouvre d'une couche noire de peroxyde qui disparaît sous l'influence d'une plus grande quantité d'acide sulfureux. Cette oxydation a été attribuée à la formation de l'ozone. Elle s'effectue, en effet, plus rapidement quand on agite le protoxyde en présence de l'air avec une solution alcaline de sulfite de soude, circonstance dans laquelle il se produit de l'ozone (C. Wicke).

C'est une substance noire, brillante, à cassure conchoïdale, qui paraît brun foncé sous l'eau, et qui au rouge se transforme en protoxyde.

Chauffé dans une atmosphère d'hydrogène, il commence à perdre de l'oxygène à 105 degrés, puis le dégagement gazeux cesse pendant quelque temps, pour recommencer à 360 degrés (W. Müller).

Maintenu entre 160 et 180 degrés dans de l'ammoniaque sec pendant quatorze jours, il a perdu 17,25 pour 100 d'eau 16,08 correspondent à 2 équivalents.

Il se dissout dans l'ammoniaque en provoquant un dégagement d'azote. Il se transforme en protoxyde de nickel quand on le chauffe en tubes scellés à 150 degrés avec l'ammoniaque en dissolution aqueuse; la transformation est plus rapide avec de l'ammoniaque en solution alcoolique (Vorster).

Il passe à l'état d'hydrate de protoxyde si on le traite, quand il est encore humide, par l'arséniate de soude, l'acide sulfureux en excès, ou le sulfite neutre de soude (Schultze).

Il se dissout dans les acides en dégageant une partie de son oxygène et en se transformant en sel de protoxyde. Il oxyde à froid l'acide oxalique en disso-

lution aqueuse, en formant du gaz carbonique et de l'oxalate de protoxyde de nickel vert (Winkelblech). On peut le faire bouillir avec la potasse ou la soude, sans le décomposer; mais quand on le fait bouillir avec de l'eau pure ou de l'eau très légèrement acidulée, il se décompose en donnant un dégagement tumultueux d'oxygène (Demarçay).

OXYDE, Ni^3O^4.

En chauffant vers 350-440 degrés du chlorure de nickel dans un courant d'oxygène sec ou humide, on obtient un oxyde Ni^3O^4, correspondant à l'oxyde magnétique de fer. Quand l'oxygène employé est humide, il se dégage de l'acide chlorhydrique en même temps que du chlore.

C'est un produit gris, d'un aspect métallique, non magnétique. Il offre sous le microscope la forme caractéristique du spinelle. L'acide chlorhydrique le dissout en dégageant du chlore. Porté à une température élevée, il perd 6,6 pour 100 d'oxygène et laisse un résidu de protoxyde, qui ne se réoxyde pas à une température plus basse (Baubigny).

En traitant par l'oxyde de mercure une solution acide d'un sel de nickel, on l'obtient sous la forme d'une poudre d'un beau vert clair, non magnétique. Chauffé à l'air, il se colore en jaune, et reprend par le refroidissement sa couleur primitive. L'acide chlorhydrique étendu ou concentré et l'acide nitrique le dissolvent à chaud en un liquide vert. L'acide sulfurique concentré de densité 1,84, donne lentement à chaud une solution jaune, l'acide dilué ($D = 1,135$) est presque sans action sur lui. L'acide perchlorique ($D = 1,155$), sans action à froid, fournit à chaud une dissolution verte. L'acide acétique, le chlorhydrate, le sulfocyanate d'ammoniaque ne le dissolvent pas. La soude concentrée ne l'attaque pas même à chaud. La fusion avec le bisulfate de potasse fournit une masse brunâtre, qui devient d'un beau jaune par refroidissement et se dissout dans l'eau avec une coloration verte (Zimmermann).

OXYDE, Ni^4O^7.

Un composé de cette formule s'obtient dans l'action de l'hypochlorite de soude sur le sesquioxyde de nickel anhydre ou hydraté. Quand on traite ces substances par un excès d'hypochlorite, il se dégage de l'oxygène, et la chaleur qui se développe dans la réaction est suffisante pour décomposer l'oxyde supérieur formé, et régénérer le sesquioxyde, mais une nouvelle addition d'hypochlorite produit de nouveau l'oxyde supérieur, d'après l'équation :

$$2Ni^2O^3 + 2NaOCl = Ni^4O^7 + 2NaCl + O$$

Il y a dégagement de chlore, quand l'alcali se trouve dans la liqueur en quantité suffisante (Wicke).

SULFURES DE NICKEL.

SOUS-SULFURE, Ni^2S.

On l'obtient en réduisant, au moyen d'un courant d'hydrogène, le sulfate de nickel porté au rouge. La décomposition commence rapidement et il se dégage de l'acide sulfureux, de la vapeur d'eau, et en dernier lieu un peu d'hydrogène sulfuré. De la sorte, 100 parties de sulfate fournissent 48,29 de sous-sulfure Ni^2S; le rendement théorique serait 48,39.

C'est une substance jaune pâle, d'un éclat métallique, à demi fondue, cassante, passablement magnétique. Elle se dissout dans l'acide nitrique en laissant un résidu de soufre; elle se dissout difficilement dans l'acide chlorhydrique concentré en dégageant de l'hydrogène sulfuré et de l'hydrogène; elle est insoluble dans l'acide chlorhydrique étendu même à la température d'ébullition (Arfvedson).

Ce composé se forme aussi, quand on chauffe au rouge le monosulfure de nickel anhydre ou hydraté, ou même le sulfate, en présence du soufre et de l'hydrogène. Il ne présente pas une composition tout à fait constante (H. Rose).

C'est sans doute à ce sulfure que l'on doit rattacher le composé que Berthier a obtenu en chauffant dans un creuset brasqué du sulfate de nickel. Ce produit était jaune gris, très brillant, très cassant et très magnétique. Il avait une cassure feuilletée suivant une direction, granuleuse suivant une autre direction; 100 parties de sulfate avaient fourni 52 parties de sulfure (Berthier).

SULFURE, Ni^3S^4.

Il a été obtenu par Sénarmont en chauffant en tubes scellés, à la température de 160 degrés, du chlorure de nickel avec du polysulfure de potassium. C'est une masse jaunâtre, d'un aspect semi-métallique, indécomposable à l'air, et dont la composition correspond à celle d'une variété naturelle.

Le même produit se forme, quand on chauffe à 200 degrés du nickel en poudre avec une dissolution aqueuse d'acide sulfureux ou même de sulfite de soude neutre. Avec ce dernier réactif, il se sépare d'abord du protoxyde de nickel. Le sulfure est cristallisé en rhomboèdres voisins du cube (Geitner).

On peut aussi rapprocher de ce produit le sulfure noir hydraté qui s'obtient dans la précipitation des sels de nickel par le sulfure d'ammonium jaune; c'est un polysulfure de nickel qui garde à l'air sa couleur noire, se dissout très peu dans les acides minéraux étendus et est insoluble dans l'acide acétique et dans le sulfure d'ammonium (Wackenroder).

MONOSULFURE ANHYDRE.

On l'obtient :

1° Quand on porte un mélange de soufre et de nickel en poudre à une tem-

pérature peu supérieure à celle de la fusion du soufre; ce mélange prend feu et brûle avec éclat en produisant du sulfure de nickel (Proust, H. Rose).

On peut aussi déterminer la combinaison d'un mélange à parties équivalentes de nickel en poudre et de fleur de soufre contenu dans un tube de verre; il suffit de porter au rouge une des extrémités du tube où se trouve le mélange: la combustion se déclare et se propage d'un bout à l'autre du tube (Winkelblech);

2° En réduisant au rouge, au moyen d'un courant d'hydrogène sulfuré, le protoxyde de nickel, on obtient, pour 100 parties d'oxyde, 121,3 parties de sulfure de nickel. La théorie exige 121,33 (Arfvedson).

Le protoxyde de nickel peut se réduire aussi au moyen du soufre (Tupputi);

3° Le sulfure hydraté chauffé à l'abri de l'air se transforme en sulfure anhydre (Tupputi);

4° Il se produit aussi en chauffant en vase clos, à 160 degrés, des solutions de chlorure de nickel et de sulfure de potassium (Sénarmont).

La couleur de ce sulfure varie du gris noir ou du gris foncé au jaune de bronze suivant la manière dont il a été préparé. Il est jaune ou bronzé quand il a été préparé par sulfuration directe, gris sombre ou noir quand il a été préparé par l'action de l'hydrogène sulfuré ou des sulfures. Il est beaucoup plus infusible que le sous-sulfure; fondu, il est cassant, et il se brise d'une façon irrégulière. Il n'est pas magnétique.

Chauffé à l'air, il s'oxyde et donne une masse verte qui constitue probablement un oxysulfure basique; quand on le chauffe dans une atmosphère de phosphure d'hydrogène, il se décompose lentement en phosphure de nickel et en hydrogène sulfuré. Dans l'hydrogène, il ne se décompose pas même au rouge (Rose, Arfvedson). Le chlore gazeux ne l'attaque pas à la température ordinaire; il l'attaque lentement sous l'influence de la chaleur, en produisant du chlorure de soufre et du chlorure de nickel qui se sublime (Fellenberg). Au rouge, la vapeur d'eau lui enlève une faible quantité de soufre (Regnault). Il se dissout dans l'acide nitrique et dans l'eau régale; une partie du soufre reste insoluble, l'autre partie est transformée en acide sulfurique; il est insoluble dans l'acide chlorhydrique aussi bien que dans l'acide sulfurique.

Le sulfure de nickel naturel est désigné sous les noms de *millérite* et de *haarkies*. Il a déjà été décrit parmi les minerais de nickel. La millérite est jaune plus ou moins foncé et sa couleur varie du jaune de laiton au jaune de bronze. Elle cristallise dans le système rhomboédrique et hexagonal, et l'angle du rhomboèdre $pp = 144°8'$; ses deux formes dominantes sont les deux prismes d^1 et e^2. Elle possède deux clivages parfaits parallèles à p et à b^1.

MONOSULFURE HYDRATÉ.

NiS,nHO.

C'est le sulfure noir qu'on obtient en précipitant :

1° Les sels neutres de nickel à acides minéraux et à acides organiques par le gaz sulfhydrique;

2° Tous les sels de nickel par le sulfure d'ammonium;

3° Les sels neutres par l'ébullition avec l'hyposulfite de soude. L'action de l'hyposulfite est très rapide à la température de 120 degrés, en vase clos (Gibbs).

M. Baubigny a fait une étude approfondie sur l'action que l'hydrogène sulfuré exerce sur les sels de nickel.

L'hydrogène sulfuré précipite les sels organiques en présence de l'acide acétique libre, pourvu que cet acide ne soit pas en trop grand excès. Ainsi l'acétate de nickel est complètement précipité par l'hydrogène sulfuré. Si la solution renferme 20 fois plus d'acide libre que d'acide combiné, la précipitation est complète après vingt-quatre heures. Elle ne commence qu'après plusieurs jours, si la proportion d'acide libre est 60 fois plus considérable que celle de l'acide combiné.

Le sulfate neutre de nickel est précipité, mais la formation du sulfure ne s'accomplit qu'avec le temps et devient de plus en plus lente à mesure qu'elle approche de son terme. Après vingt-quatre heures, les 9 dixièmes d'une solution enfermée dans un matras scellé avec un excès d'hydrogène sulfuré sont précipités. Après vingt et un jours, sur $1^{gr},1$ de sulfate employé, il y a $1^{gr},079$ de décomposé; après un mois, il y a 1,092, c'est-à-dire la presque totalité.

La solution ne doit pas contenir d'acide sulfurique libre, même dans la proportion d'un quart de l'acide combiné, sinon la précipitation est complètement entravée; ce qui n'aurait pas lieu pour le zinc en pareilles circonstances.

Ce fait paraît être en contradiction avec celui de la précipitation complète de la solution neutre, car celle-ci devient acide à mesure que le sulfure est formé. Si, dans ce cas, on sépare par filtration le sulfure de nickel, on retombe dans le cas de la dissolution acidulée artificiellement, et la précipitation n'a pas lieu; mais on peut la faire reparaître en introduisant de nouveau le sulfure dans la liqueur. M. Baubigny attribue ce fait à la formation d'un *sulfhydrate de nickel*, composé d'une stabilité variable avec les conditions du milieu, qui agit par sa décomposition et sa régénération successives, en déterminant ainsi des réactions que le gaz sulfhydrique seul n'aurait pu produire. Il n'est pas possible, du reste, d'isoler ce composé, car il se dédouble sur le filtre en sulfure de nickel et en hydrogène sulfuré.

Le chlorure de nickel subit une décomposition analogue, mais plus lente que celui du sulfate.

L'élévation de la température accélère beaucoup ces réactions. A l'ébullition, la décomposition du sulfate se fait rapidement, et la précipitation est d'autant plus complète que la solution est plus étendue; elle est complète pour une solution de sulfate au millième.

Le sulfure de nickel hydraté est brun noir et présente des portions verdâtres. D'après Tupputi, il dégagerait de l'acide sulfureux et un peu de vapeur d'eau, quand on le chauffe au rouge pour le convertir en sulfure anhydre, et, exposé à l'air encore humide, il se changerait en sulfate de nickel basique. Il prend à l'air une teinte verte. Il précipite à l'état de sulfures métalliques les sulfates de cuivre et de cadmium, le nitrate d'argent, l'acétate de plomb, le perchlorure de fer (Anthon). Il se dissout dans la dissolution d'acide sulfureux, quand il est

fraîchement précipité (Berthier). Il se dissout difficilement dans l'acide chlorhydrique, plus difficilement encore dans l'acide acétique. En revanche, il est légèrement soluble dans l'ammoniaque et dans les sulfures des métaux alcalins; la présence du chlorhydrate d'ammoniaque dans la liqueur le rend plus insoluble. Ces dissolutions alcalines exposées à l'air le laissent déposer de nouveau; aussi les liqueurs dans lesquelles on a précipité du sulfure de nickel passent-elles noires à travers le filtre. Elles précipitent également quand on les neutralise avec l'acide acétique.

Le sulfure de nickel précipité par l'hyposulfite de soude est noir, dense; il n'est altéré ni par l'air, ni par les lavages; il résiste à l'action de l'acide sulfurique et de l'acide chlorhydrique bouillants, et se transforme en sulfate de nickel sous l'influence de l'acide nitrique. Chauffé au rouge, il prend une couleur bronzée (Gibbs).

SÉLÉNIURE DE NICKEL.

$NiSe$.

En soumettant à l'action de la vapeur de sélénium une couche épaisse de nickel chauffée, on obtient une masse cristalline paraissant composée de cristaux réguliers dont la densité est 8,46. Si on atteint la température du rouge, le produit fond et des vapeurs de sélénium se dégagent.

Quand on le fond sous une couche de borax, il se forme une masse d'un beau jaune d'or présentant des faces cristallines striées. Cette substance est insoluble dans l'eau et dans l'acide chlorhydrique; elle se dissout lentement dans l'acide nitrique et complètement dans l'eau régale (Little).

TELLURURE DE NICKEL.

Ni^2Te^3.

Voir précédemment, à la description des minerais de nickel, *mélonite* (Genth).

FLUORURE DE NICKEL.

Le fluorure et l'oxyfluorure ont été étudiés par Berzélius, qui les a trouvés analogues aux composés du cobalt correspondants; ils n'en diffèrent que par leur couleur, qui est verte.

Densité du fluorure anhydre, $=2,855$ (Clarke).

FLUORURE HYDRATÉ.

$NiFl + 3HO$.

On dissout de l'hydrate de nickel dans l'acide fluorhydrique et on concentre la dissolution par évaporation. Elle laisse alors déposer des cristaux grenus ayant une composition correspondant à la formule précédente. Leur densité est 2,014 (Clarke).

CHLORURE DE NICKEL ANHYDRE.

$NiCl$.

1° Le nickel en poudre, chauffé au rouge naissant, s'enflamme dans une atmosphère de chlore sec, et brûle avec un éclat jaunâtre. Le produit de la réaction est formé de cristaux disposés en houppes semblables à l'or mussif (H. Rose). Quand on substitue au métal son sulfure, on obtient du chlorure de nickel sublimé en même temps que du chlorure de soufre (Fellenberg).

2° On peut aussi évaporer une solution aqueuse de chlorure de nickel, et sublimer le produit sec dans une fiole, à la température du rouge. Il se dégage, dans cette opération, une faible partie du chlore mis en liberté par l'oxygène de l'air; puis le chlorure est volatilisé et vient se déposer sur les parois de la fiole, tandis qu'il reste au fond de l'oxyde de nickel sous la forme de mamelons verts (Erdmann).

Le produit de la sublimation est composé de lamelles cristallines, onctueuses au toucher, de couleur jaune pâle. Elles paraissent jaune doré quand on les voit en masse. Leur densité est 2,5 (Schiff). Cette matière peut se sublimer plusieurs fois sans fondre, et, si on l'opère dans le vide, elle ne subit aucune altération, tandis qu'à l'air, elle est toujours en partie oxydée. L'oxydation devient totale, et on obtient du protoxyde de nickel exempt de chlore, lorsqu'on la maintient assez longtemps au rouge en présence de l'air (Erdmann).

Le chlorure de nickel est réduit par l'hydrogène ou par l'ammoniaque sous l'influence de la chaleur, et passe à l'état métallique; le gaz hydrogène phosphoré le transforme en phosphure de nickel et en acide chlorhydrique; la fusion avec le phosphore le transforme en phosphure de nickel et en chlorure de phosphore (H. Rose).

Il est hygroscopique et il devient humide quand il est abandonné à l'air. Dans cet état, il est facilement soluble dans l'eau, mais, avant qu'il ne soit déliquescent, une ébullition prolongée est nécessaire pour le dissoudre. Sa dissolution est verte. Il se dissout aussi avec difficulté dans l'acide chlorhydrique. La potasse le dissout par une ébullition prolongée, en le transformant en hydrate de protoxyde de nickel vert.. Il se dissout également, mais lentement, dans l'ammoniaque, même à l'abri de l'air, et la solution possède une teinte bleue (Erdmann).

CHLORURE DE NICKEL HYDRATÉ.

$NiCl + 6HO$.

On prépare ce composé en dissolvant le nickel métallique dans l'eau régale, ou le protoxyde et le carbonate dans l'acide chlorhydrique. On évapore ensuite la solution, et il se dépose, par refroidissement, des cristaux verts, d'apparence granuleuse, qui tombent en déliquescence ou s'effleurissent, suivant l'état d'humidité de l'air. Ils se dissolvent dans 1 partie 1/2 ou 2 parties d'eau froide, ainsi que dans l'alcool (Tupputi). Le chlorure anhydre absorbe l'humidité de l'air et se transforme peu à peu en chlorure hydraté.

Les cristaux que l'on obtient, soit en évaporant, soit en refroidissant les dissolutions, sont filiformes ou présentent des formes prismatiques confuses, en sorte qu'on ne peut les mesurer. Ce n'est que par une évaporation très lente, qui peut se prolonger pendant une année, que l'on obtient des petits cristaux nets. M. Marignac, qui en a obtenu de la sorte, a reconnu que ces cristaux sont monocliniques, isomorphes de ceux de chlorure de cobalt correspondant, qu'ils ont la forme de prismes raccourcis. Ces prismes sont à six pans, constitués par les faces m et h^1, ils sont terminés par la base p qui est dominante, les faces $b^{1/2}$ et $a^{1/2}$ sont des faces secondaires. Angles : mm (à l'extrémité de la diagonale inclinée) $= 77°52'$; $pm = 109°44'$; $pb^{1/2} = 54°44'$; $mb^{1/2} = 126°0'$; $ma^{1/2} = 74°2'$; $h^1a^{1/2} = 131°32'$; $b^{1/2}b^{1/2} = 93°50'$. Il y a une différence de 20′ entre les angles calculés et les angles observés. Très souvent ces cristaux sont accouplés deux à deux par les faces m. Ils possèdent un plan de clivage peu net, parallèle à la base p.

Proust avait annoncé que ces cristaux renferment 9 équivalents d'eau, ce qui paraissait peu vraisemblable une fois que leur isomorphisme avec le chlorure de nickel a été établi. Laurent et Marignac ont démontré que leur véritable formule est $NiCl + 6HO$.

Sous l'influence du chlore, leur solution donne de l'acide hypochloreux et un précipité d'hydrate de sesquioxyde de nickel (Balard).

En solution alcoolique, le chlorure de nickel donne, avec l'aniline, un précipité vert renfermant un sel :

$$NiCl.C^{12}H^4(AzH^3) + C^4H^6O^2,$$

qui devient jaune vert quand il est sec.

Il en est de même avec la toluidine (Lippmann et G. Vortmann).

BROMURE DE NICKEL ANHYDRE.

$NiBr$.

Le nickel en limaille est rapidement attaqué au rouge sombre par les vapeurs de brome. Le produit est d'abord brunâtre, puis il devient jaune mordoré,

quand la température s'élève, et se sublime, comme le chlorure, en paillettes jaunes brillantes.

Au rouge vif, il se décompose, sous l'influence de l'air, en brome et en protoxyde de nickel. Il est attaqué à chaud par l'acide nitrique, qui le transforme en protoxyde (Berthemot).

BROMURE DE NICKEL HYDRATÉ.

$NiBr + 3HO$.

Il se produit spontanément par l'action de l'air humide sur le bromure de nickel anhydre, qui est devenu ainsi facilement soluble dans l'eau.

On le prépare aussi directement par l'action du brome sur le nickel en présence de l'eau. La solution verte devient brune par évaporation, et abandonne de petits cristaux en forme d'aiguilles blanc sale très déliquescentes (Berthemot).

Ces cristaux ont une couleur verte comme les autres sels de nickel; ils deviennent jaunes en perdant de l'eau, quand on les dessèche sur l'acide sulfurique. A la température de 200 degrés, ils perdent 20,15 pour 100 d'eau, la perte de $3HO$ correspond à 19,78 pour 100 (Rammelsberg).

La solution aqueuse laisse déposer, au contact de l'air, du sesquioxyde de nickel, et, par évaporation, un bromure de nickel rougeâtre.

Le bromure de nickel est soluble dans l'acide chlorhydrique, l'ammoniaque, l'alcool et l'éther (Berthemot).

IODURE DE NICKEL ANHYDRE.

NiI.

Le nickel aggloméré n'est pas sensiblement attaqué par l'iode, même sous l'influence de la chaleur, tandis que le nickel, réduit par l'hydrogène très divisé, se combine, quand on le chauffe avec ce métalloïde, en formant un mélange d'iodure cristallisé, de nickel métallique et de protoxyde, qui a pris naissance au contact de l'air. On sépare l'iodure par sublimation.

On peut aussi dissoudre le protoxyde dans l'acide iodhydrique, dessécher le produit et le sublimer à l'abri de l'air.

L'iodure de nickel se sublime au rouge, sans fondre ni se décomposer; il se présente alors sous la forme de paillettes brillantes noir de fer, onctueuses au toucher. Quand la sublimation a lieu à l'air libre, elle fournit toujours une petite quantité de protoxyde gris verdâtre exempt d'iode (Erdmann).

IODURE DE NICKEL HYDRATÉ.

$NiI + 6HO.$

Comme le chlorure et le bromure anhydre, l'iodure est avide d'eau et absorbe l'humidité de l'air, ce qui le rend capable d'entrer facilement en dissolution. La solution est rouge brun quand elle est concentrée, et verte quand elle est étendue. Évaporée à consistance sirupeuse, elle donne des prismes bleu verdâtre très déliquescents. Une particularité intéressante est que sa solution aqueuse peut absorber une grande quantité d'iode, en se colorant en brun rougeâtre. Cet iode se dégage à l'ébullition (Erdmann).

OXYIODURE DE NICKEL.

$NiI.9NiO + 15HO.$

Quand on chauffe jusqu'à siccité une solution d'iodure de nickel et que l'on reprend le résidu par l'eau, une partie de ce résidu demeure à l'état de poudre rougeâtre insoluble. Une partie de l'oxyiodure ainsi formé se dissout en même temps que l'iodure de nickel, et communique à la solution l'odeur et les réactions de l'iode, en lui donnant une teinte brune au lieu de sa teinte verte naturelle.

L'hydrate ou le carbonate de protoxyde se combinent directement à l'iodure, le dernier en donnant un dégagement d'acide carbonique, et forment ainsi des solutions rougeâtres. L'hydrate se dissout aussi dans la teinture d'iode. Mais la combinaison ainsi produite est mélangée avec une quantité plus ou moins grande d'hydrate ou de carbonate, quand on s'est servi d'un excès de dissolution d'iodure ou de teinture d'iode.

Elle se décompose, au rouge, en iode, vapeur d'eau et protoxyde de nickel. Elle se dissout dans l'acide nitrique avec mise d'iode en liberté. Elle cède tout l'iode qu'elle contient à la potasse bouillante, en laissant du protoxyde hydraté de couleur vert sale. Elle change de couleur et devient verdâtre sous l'influence de l'ammoniaque, mais sans se dissoudre sensiblement; l'ammoniaque s'empare de l'iodure de nickel et communique une couleur bleue à la liqueur. L'alcool, à l'ébullition, la réduit et donne l'hydrate vert; l'acide acétique la dissout, en se colorant en vert; l'acide oxalique, à l'ébullition, donne de l'oxalate de protoxyde (Erdmann).

AZOTURE DE NICKEL?

Grove, en opérant de la même façon que pour l'azoture de zinc, c'est-à-dire en électrolysant du sel ammoniac avec une électrode positive en nickel et une

électrode négative composée d'un fil de platine, a obtenu une substance peu définie.

Le nickel métallique, porté à une température modérée, décompose le gaz ammoniac en donnant de l'azote et de l'hydrogène. De même, à une température élevée, le protoxyde de nickel décompose lentement le gaz ammoniac; si la température est plus élevée, il est réduit à l'état métallique. L'hydrate de protoxde n'attaque pas le gaz ammoniac sec à la température de 170 degrés; mais la dissolution d'ammoniaque chauffée en tubes scellés à 150 degrés avec le sesquioxyde de nickel, le fait passer lentement à l'état de protoxyde, sans doute avec formation d'acide nitrique. Dans aucun de ces cas, il ne paraît se former d'azoture de nickel (Vorster).

PHOSPHURES DE NICKEL.

Ni^2Ph^2.

On l'obtient en réduisant par l'hydrogène, au rouge, l'orthophosphate de nickel $10\,NiO,4\,PhO^5$. C'est une substance grise, d'un éclat métallique, soluble dans l'acide nitrique et dans l'eau régale, insoluble dans l'acide chlorhydrique (Struve).

PHOSPHURE, Ni^3Ph^4.

Il a été obtenu en faisant passer de la vapeur de phosphore sur du nickel réduit par l'hydrogène, porté au rouge (Davy, Schrötter), ou en chauffant du chlorure ou du sulfure de nickel dans un courant de phosphure d'hydrogène (Rose).

Ce serait aussi, d'après H. Rose, ce composé qui se produit quand on réduit le phosphate de nickel par l'hydrogène, tandis que, d'après Struve, ce serait le composé Ni^2Ph^2.

Il est gris, cristallin, de densité 5,99 (Schrötter), et facilement soluble dans l'acide nitrique.

PHOSPHURE Ni^4Ph^4.

C'est le précipité noir qu'on obtient en traitant une solution de chlorure de nickel, additionnée d'acide tartrique, par une solution de potasse bouillante contenant du phosphore.

Ce composé devient gris et dur, quand il est calciné dans un courant d'hydrogène, il se dissout lentement dans l'acide chlorhydrique étendu (R. Schenk).

PHOSPHURE Ni^5Ph^4.

On le prépare : 1° en faisant passer la vapeur de phosphore sur le nickel porté au rouge (Pelletier).

2° En fondant du nickel avec du verre de phosphore et du charbon en poudre (Pelletier). On exécute aussi cette dernière préparation en chauffant dans un creuset brasqué 6 ou 8 parties de limaille de nickel ou de protoxyde de nickel avec 10 parties de cendres d'os, 5 parties de quartz et 1 partie de charbon (Berthier).

Il est blanc d'argent, cristallisé en aiguilles d'après Pelletier, en feuilles d'après Berthier et Lampadius. Il n'est pas magnétique, il se volatilise beaucoup plus facilement que le nickel et brûle quand on le chauffe en présence de l'air.

Pelletier a trouvé qu'il contient 83 pour 100 de nickel et 17 pour 100 de phosphore, Lampadius 87 pour 100 Ni et 13 pour 100 Ph. La formule précédente exige 82,63 pour 100 Ni et 17,37 pour 100 Ph.

3° M. J. Garnier a obtenu ce phosphure à l'état cristallisé en fondant un mélange de phosphate acide de chaux, de charbon pilé et de nickel métallique, ou mieux d'oxyde de nickel. Par refroidissement, il s'est formé une masse de phosphure creusée de géodes, tapissées de long cristaux métalliques enchevêtrés. Ce sont des prismes rectangulaires, possédant la couleur du nickel et dont la densité = 7,283 (Garnier, Ed. Jannettaz).

ARSÉNIURE NiAs.

Il existe dans la nature sous deux formes que l'on a désignées sous les noms de *chloantite* et de *rammelsbergite*.

ARSÉNIURE Ni^2As.

A l'état naturel, il porte le nom de *niccolite* et se rapproche, par sa composition, du speiss de nickel (Gurlt). La niccolite cristallise en prismes hexagonaux surmontés de pyramides à six pans (Glocker), elle est isomorphe avec l'antimoniure de nickel, la breithauptite.

ARSÉNIURE Ni^4As^2.

Berzélius a observé que le nickel, en présence d'une faible quantité d'arsenic, peut être facilement fondu sous une couche de borax dans le tube fermé.

Le nickel se combine à l'arsenic, sans qu'il y ait incandescence. Gehlen, en chauffant dans un appareil fermé, 100 parties de nickel en poudre fine avec 200 parties d'arsenic, a obtenu de 150 à 156 parties d'un arséniure de nickel pulvérulent.

Berthier, en décomposant au rouge, dans un creuset brasqué, 100 parties d'arséniate de nickel, a obtenu une masse grisâtre cassante, non magnétique à grain fin, contenant environ autant d'arsenic que d'arséniure.

ARSÉNIURE Ni^2As^4.

Le composé correspondant à cette formule s'obtient, sous forme d'une masse métallique, en fondant l'oxyde de nickel avec de l'arsenic et du cyanure de potassium (Descamps).

ARSÉNIURE Ni^3As.

C'est le *speiss de cobalt cristallisé.* On l'a rencontré dans les matières provenant de la démolition d'un four à smalt, et il se forme dans la partie vitrifiée du speiss. Quand le speiss est soumis à une fusion prolongée, c'est l'arséniure Ni^2As qui a tendance à se former. L'arséniure Ni^3As est très brillant, couleur rouge tombac, plus clair que la niccolite, non magnétique (Wöhler). Il est cristallisé en prismes appartenant au système orthorhombique, dont les angles sont : $b^{1/2}b^{1/2} = 106°,28'$; $b^{1/2}p = 122°,10'$; $b^{1/2}b^{1/4} = 165°,17'$; $b^{1\ 4}b^{1/4} = 145°,5$. Densité = 7,4 à 7,9 (Gurlt).

ANTIMONIURE DE NICKEL (*Breithauptite artificielle*).

NiSb.

On a trouvé dans la brasque d'un four à plomb antimonié de Méchernich des cristaux prismatiques ayant de 5 à 25 millimètres de long sur 1 à 5 millimètres de large, doués d'un éclat métallique bleu d'acier ou rouge de cuivre, et dont la densité est supérieure à 8.

Ce sont des prismes hexagonaux bipyramidés, portant les faces m, $b^{1/2}$, $b^{2/3}$. Après purification par une longue digestion avec l'acide chlorhydrique froid qui enlève les impuretés, leur composition correspond à la formule de la breipthauptite naturelle où une portion, allant jusqu'à 3,7 pour 100 de nickel, peut être remplacée par du cobalt (A. Brard).

Nous ferons remarquer ici que le produit décrit par Brard avait été observé, il y a longtemps déjà, par Haussmann, dans de semblables conditions (voy. MINERAIS, *Breithauptite*).

CARBURE DE NICKEL.

Il se forme du carbure de nickel dans plusieurs circonstances.

1° Dans la réduction du protoxyde de nickel au moyen du charbon;

2° Dans la fusion du nickel métallique avec le charbon au moyen du chalumeau ; le composé ainsi obtenu est magnétique et jaune de laiton (Doebereiner);

3° La calcination du cyanure de nickel laisse un résidu qui est, soit un mélange de nickel et de carbone, soit une combinaison ;

4° Dans la préparation du nickel par le charbon le métal se recouvre de houppes dures cristallisées, grasses au toucher et de couleur gris d'acier, insolubles dans l'acide nitrique (Ross et Irwing) ;

5° En chauffant au rouge blanc pendant deux heures un mélange de protoxyde de nickel et de charbon de sucre, on obtient un carbure de nickel dont la teneur varie suivant que le refroidissement a été lent (A) ou rapide (B).

	A.	B.
Carbone total...........	1,26	1,39
Graphite................	0,98	0,78
Carbone combiné	0,29	0,61

(L. Pebal).

SILICIURE DE NICKEL.

En chauffant au rouge blanc un mélange de nickel et de silicium, on ne peut obtenir qu'une masse agglomérée, mais non fondue. Mais en réduisant par la chaleur un mélange de nickel, d'aluminium, de quartz et de cryolithe, on obtient un régule bien fondu, bleuâtre qui, outre le silicium, contient de 12 à 15 pour 100 d'aluminium (Winkler).

II. — COMBINAISONS TERNAIRES

HYPOSULFITE OU THIOSULFATE.

$$NiO.S^2O^2 + 6HO.$$

1° Le nickel métallique se dissout dans l'acide sulfureux sans donner de dégagement gazeux, en formant du sulfite et de l'hyposulfite de nickel. La liqueur verte abandonne d'abord par évaporation des cristaux verts de sulfite, puis des cristaux jaunâtres d'hyposulfite. Soumises à l'action de la chaleur, les eaux mères dégagent du gaz sulfureux et laissent déposer du soufre, du sulfure et du sulfate de nickel (Fordos et Gélis);

2° On peut aussi le préparer en précipitant l'hyposulfite de strontiane par une dissolution de sulfate de nickel et en évaporant la liqueur filtrée sur l'acide sulfurique. Il se produit une faible décomposition et il se sépare un peu de sulfure de nickel, puis il se forme des cristaux verts ne se décomposant pas à l'air et isomorphes de ceux d'hyposulfite de magnésie.

A la température de 100 degrés, ils se changent en une masse à demi fondue, qui, à plus haute température, dégage de l'eau, de l'acide sulfureux et du soufre, et laisse un résidu de 32,73 pour 100 de sulfure de nickel pur constituant une masse jaune agglomérée (Rammelsberg);

3° On l'obtient encore en réduisant le sulfite de nickel par la fleur de soufre. Pour cela, on met à digérer le mélange dans un flacon plein et bouché, et lorsque le soufre a disparu, on évapore la liqueur sur l'acide sulfurique.

SULFITES.

SULFITE BASIQUE.

En précipitant un sel de nickel à l'ébullition par le sulfite de potasse, Berthier a obtenu un sulfite qui reste basique après avoir été lavé.

SULFITE NEUTRE A QUATRE ÉQUIVALENTS D'EAU.

$$NiO.SO^2 + 4HO.$$

Il n'a été obtenu que par Muspratt de deux manières :

1° En faisant passer un courant d'acide sulfureux dans l'eau tenant en suspension de l'hydrate de protoxyde, jusqu'à ce que la plus grande partie de l'hydrate soit dissoute : il lui est resté une petite quantité d'une substance cristalline insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide chlorhydrique avec dégagement d'acide sulfureux;

2° En soumettant à l'action de l'acide sulfureux le carbonate de nickel également en présence de l'eau ; la liqueur filtrée a laissé déposer par l'ébullition de petits cristaux verdâtres.

Rammelsberg n'a pas pu obtenir ce composé.

SULFITE A 6 ÉQUIVALENTS D'EAU.

$$NiO.SO^2 + 6HO.$$

1° La liqueur de laquelle le sel précédent s'est séparé, évaporée sur l'acide sulfurique, laisse déposer ce composé sous la forme de beaux tétraèdres (Muspratt). L'évaporation au bain-marie ne donne qu'un amas confus de cristaux (Rammelsberg).

2° Quand on dissout le nickel dans la dissolution aqueuse d'acide sulfureux, il se forme, en même temps que l'hyposulfite, et se sépare d'abord à l'état de cristaux (Fordos et Gélis).

Il est insoluble dans l'eau et dans l'acide sulfureux. Chauffé en présence de l'eau, il perd sa transparence, sans doute avec élimination d'eau. Il fond dans son eau de cristallisation, puis devient solide en perdant cette eau ; il prend une couleur plus foncée, dégage de l'acide sulfureux, et laisse un résidu gris

verdâtre composé de sulfite de protoxyde, de protoxyde et de sulfure (Rammelsberg).

Calciné au rouge vif, il se transforme entièrement en protoxyde 30,48 pour 100 (Fordos et Gélis).

SULFITE DOUBLE DE NICKEL ET D'AMMONIAQUE.

$$3NiO.AzH^3HO.4SO^2 + 18HO.$$

Aguilles vertes (Berglund).

HYPOSULFATE.

$$NiO.S^2O^5 + 6HO.$$

Il se prépare par double décomposition entre l'hyposulfate de baryte et le sulfate de nickel. La liqueur filtrée laisse déposer par évaporation des cristaux verts qui se décomposent par la chaleur en acide sulfureux et en sulfate de nickel (Rammelsberg). Ils sont tricliniques et leur densité = 1,908 (Topsoë).

SULFATES DE NICKEL.

SULFATE BASIQUE.

Il se forme, soit quand on chauffe au rouge le sulfate neutre anhydre (Tupputi), soit quand on précipite une solution de sulfate ordinaire par les alcalis employés en quantité insuffisante; dans ce cas, il a l'apparence d'une poudre verte, très peu soluble dans l'eau et possédant une réaction alcaline (Berzélius).

SULFATE BASIQUE.

$$7NiO.7HO.SO^3 + 3HO.$$

Pour l'obtenir, on ajoute de l'ammoniaque à une solution froide de sulfate de nickel, tant qu'il se forme un précipité. Ce précipité, après avoir été porté à l'ébullition, est lavé et séché. Il constitue alors une poudre verdâtre, amorphe, un peu soluble dans l'eau, douée d'une réaction alcaline et attirant l'acide carbonique de l'air (J. Habermann).

SULFATE NEUTRE ANHYDRE.

$NiO.SO^3$.

On l'obtient en portant à une température rouge suffisante le sel hydraté. Si la température est trop élevée, il se transforme d'abord en sel basique, puis il perd complètement son acide. Chauffé au rouge sombre avec du charbon, il est réduit et dégage de l'acide carbonique et de l'acide sulfureux en égale proportion, et laisse un résidu de nickel métallique, mélangé d'une petite quantité de sulfure de nickel. Il est de couleur jaune clair, et il devient vert quand on l'expose à l'air humide (Gay-Lussac). Sa chaleur spécifique = 0,216 (Pape).

SULFATE.

$NiO.SO^3 + HO$.

On l'obtient en chauffant le sulfate à 7 équivalents d'eau, à 103°,3 (Graham). Sa chaleur spécifique est 0,237.

Il perd l'eau qu'il contient à la température de 279 degrés.

SULFATE.

$NiO.SO^3 + 6HO$.

Le sulfate de nickel se prépare en dissolvant dans l'acide sulfurique étendu du nickel métallique ou du carbonate de nickel. L'acide acétique le précipite complètement de sa solution, et il est insoluble dans l'éther et dans l'alcool. Entre 11 et 14 degrés, 100 parties dissolvent 29 parties de sel anhydre; entre 18 et 20 degrés, 31 parties (von Hauer).

Töbler a déterminé cette solubilité d'une manière plus précise; d'après lui, 100 parties d'eau dissolvent :

à 2°	16°	20°	13°	31°	41°	50°	53°	60°	70°
30,4	37,4	39,7	41,0	45,3	49,1	52	54,4	57,2	61,9

parties de sel anhydre.

Le sulfate de nickel cristallise avec 6 équivalents ou 7 équivalents d'eau; et le sel, à 6 équivalents, se présente sous deux formes dimorphes; ses cristaux appartiennent soit au système quadratique, soit au système clinorhombique (Lecoq de Boisbaudran).

Sel bleu quadratique. — 1° Il prend naissance principalement dans une liqueur acide, telle que celle qu'on obtient en traitant une solution du sel par

de l'eau chargée de la moitié de son poids d'acide sulfurique, à une température comprise entre 15 et 18 degrés (Pierre, Phillips et Cooper). Au lieu d'eau chargée d'acide sulfurique on peut employer de l'acide chlorhydrique concentré (Hauer) ;

2° Le sel à 7 équivalents d'eau se transforme, en perdant 1 équivalent d'eau, sous l'influence de l'air ou sous l'influence des rayons solaires, entre 20 ou 30 degrés, en un sel bleu composé d'agrégats d'octaèdres quadratiques. Cette transformation peut avoir lieu dans un tube fermé, exposé au soleil, dans lequel il se dépose des gouttelettes d'eau. Ces cristaux contiennent 6,87 pour 100 d'eau (6 équiv. = 6,62) (Marignac) ;

3° Le sel vert monoclinique perd sa transparence et devient bleu à la température ordinaire, sans varier de poids ; il paraît se transformer ainsi en sel quadratique (Marignac) ;

4° Une solution neutre, entre 15 et 20 degrés, d'après Metscherlich, entre 30 et 40 degrés, d'après Marignac, laisse déposer ce même sel.

Ces cristaux bleus ont l'aspect de pyramide. La forme dominante est la pyramide $b^{1/2}$, dont les sommets sont tronqués par la base p. On observe, en outre, les pyramides b^1, $b^{3/2}$, a^1, $a^{3/2}$ et h^1.

Angles : $b^{1/2}b^{1/2} = 139° 17',5$; $b^{1/2}p = 110° 21'$; $b^{1/2}a^1 = 138° 28',5$; $b^{1/2}h^1 = 131° 30',5$; $b^1 p = 126° 35'$; $b^1 h^1 = 124° 36'$; $b^{1/2}b^1 = 163° 46'$; $b^{3/2} p = 138° 4'$; $b^{3/2} h^1 = 118° 4'$; $b^{3/2} b^{1/2} = 152° 17'$; $a^1 p = 117° 41$; $a^1 h^1 = 152° 19'$; $a^{3/2} p = 128° 12'$; $a^{3/2} h^1 = 141° 48'$; $a^{3/2} a^1 = 169° 29'$.

Il existe un clivage parallèle à la base p, et un second, plus incertain, parallèle à h^1. Les angles observés diffèrent de moins de 20 minutes des angles calculés, et les déterminations de Marignac n'ont fait que confirmer, sans leur apporter de données nouvelles, celles de Mitscherlilch et de Brooke.

Sel vert clinorhombique. — Il se dépose dans les solutions maintenues à une température comprise entre 50 et 70 degrés. Il est moins dur et moins sec que le sel bleu. Il se forme aussi et se dépose en grands cristaux dans les solutions qui contiennent du chlorure de nickel ou de l'acide chlorhydrique libre. Il ne s'altère pas sensiblement à la température de 40 degrés, et on peut le dessécher de 40-50 degrés. Toutefois, les cristaux perdent de l'eau spontanément à la température ordinaire et prennent une teinte bleue.

Les cristaux sont isomorphes avec ceux du sel de magnésie correspondant, et se présentent sous forme de table. La face dominante est la base p; sur les bords des cristaux, on remarque les faces $d^{3/4}$, $d^{1/2}$, m, $b^{1/4}$, $b^{1/2}$, $b^{3/4}$, b^1, o^1, $o^{1/2}$, h^1, a^1, $a^{1/2}$, $a^{2/3}$, a^1.

Angles : mm (à l'extrémité de la diagonale inclinée) $= 72° 44'$; $pd^{3/4} = 129° 14'$; $pd^{1/2} = 119° 49'$; $pm = 94° 54'$; $pb^{1/4} = 81° 1'$; $pb^{1/2} = 68° 7'$; $pb^{3/4} = 57° 10'$; $pb^1 = 48° 21'$; $d^{3/4}d^{3/4} = 102° 30'$; $d^{1/2}d^{1/2} = 90° 58'$; $b^{1/4}b^{1/4} = 74° 4'$; $b^{1/2}b^{1/2} = 82° 50'$; $b^{3/4}b^{3/4} = 94° 28'$; $b^1 b^1 = 105° 42'$; $p o^1 = 134° 13'$; $po^{1/2} = 119° 13$; $ph^1 = 98° 17'$; $pa^{1/2} = 74° 59$; $pa^{2/3} = 67° 54'$; $pa^1 = 55° 43'$.

Les angles observés ne diffèrent pas de plus de 20 minutes des angles calculés (Marignac).

SULFATE $NiO,SO^3 + 7HO$.

Cette formule représente la composition de la *Morenosite* (voy. MINERAIS DE NICKEL).

La solution du sel bleu, à 6 équivalents d'eau, abandonnée à la cristallisation entre 15 et 20 degrés, laisse déposer des prismes rhombiques, vert-émeraude, isomorphes des cristaux de sulfate de magnésie, et paraissant être, comme ces derniers, hémiédriques.

On observe, dans la zone de l'axe principal, les faces : m, g^3, g^1, m étant la face la plus développée, dominant les pyramides $b^{1/2}$, a' et e^1, $e^{1/2}$ et e^3, cette dernière paraissant hémiédrique.

Angles : $g^3g^1 = 153°0'$; $g^1m = 134°28'$; $mm = 91°4'$; $g^3g^3 = 54°0'$; $g^1b^{1/2} = 128°55'$; $a^1b^{1/2} = 153°22'$; $e^1e^3 = 134°55'$; $b^{1/2}b^{1/2} = 126°44'$; $e^1e^1 = 121°2'$; $a^1a^1 = 120°6'$; $a^{1/2}a^{1/2} = 81°54'$; $g^1b^{1/2} = 116°6'$; $me^3 = 138°24'$. Les angles observés ne diffèrent pas de 18 minutes des angles calculés (Marignac).

Densité des cristaux artificiels = 1,931 (Schiff), du minerai = 2,004 (Fulda et Kœrner). Chaleur spécifique = 0,341.

Il possède un goût âcre.

A la lumière solaire il perd 1 équivalent d'eau. D'après von Hauer, à 100 degrés il ne garderait que 4 équivalents d'eau (perte 27, au lieu de 26,76, pour 4 équivalents). D'après Graham, à 103°,3 il perdrait 6 équivalents, et le septième, à 279°,4. Pierre, de son côté, a annoncé qu'il devient jaune verdâtre et perd toute son eau de cristallisation entre 200 et 250 degrés.

SÉLÉNITE DE NICKEL NEUTRE.

$NiO.SeO^2 + HO$.

Il se précipite quand on traite le sélénite de potasse par le sulfate de nickel. Il est blanc quand il est humide, vert couleur de poire quand il est sec, d'après Berzélius. Muspratt indique précisément le contraire. Il est insoluble dans l'eau.

SÉLÉNITE DE NICKEL ACIDE.

Composé vert, gommeux, soluble dans l'eau (Berzélius).

SÉLÉNIATE DE NICKEL.

$NiO,SeO^3 + 6HO$.

Il se prépare comme le sulfate, en dissolvant le nickel dans l'acide sélénique. Il cristallise à la température ordinaire, même lorsque la solution est

neutre (Mitscherlich, Hauer). Les cristaux sont durs, cassants; ils ont un aspect brillant et sont stables à l'air, leur densité est 2,314. Ils appartiennent au système du prisme à base carrée et sont isomorphes du sulfate correspondant, aussi bien que du séléniate de zinc, quelle que soit la température à laquelle la cristallisation ait lieu, entre 4 et 80 degrés. Toutefois, le développement des formes est différent suivant la température.

On observe sur les cristaux les octaèdres $b^{1/2}$, a^1 et la base p. Quand la cristallisation a lieu à chaud, c'est la base qui domine; quand elle a lieu à froid, ce sont les faces de l'octaèdre $b^{1/2}$ qui dominent, les faces a^1 sont toujours secondaires.

Angles : $pa^1 = 118°34'$; $pb^{1/2} = 111°35'$; $b^{1/2}b^{1/2}$ (angle milieu) $= 137°53'$; $b^{1/2}b^{1/2}$ (angle latéral) $= 97°25'$. La différence entre les angles calculés et les angles mesurés n'est pas supérieure à 10 minutes (Topsoë).

Mitscherlich a indiqué, pour les valeurs des deux angles de la pyramide $b^{1/2}$, 138°56′ et 97°4′. Il a observé, sur quelques cristaux, la face h^1.

Il est facilement soluble dans l'eau. A la température de 100 degrés, il perd rapidement sa transparence, devient jaune pâle et abandonne 22,37 pour 100 d'eau (23,23 correspondant à 4 équivalents) (von Hauer). On peut, en le chauffant avec précaution, lui enlever toute son eau sans le décomposer (Marignac).

TELLURATE DE NICKEL.

Précipité floconneux d'un vert très pâle (Berzélius).

SULFOTELLURATE.

Précipité noir.

OXYCHLORURE DE NICKEL ANHYDRE.

C'est un corps difficilement soluble dans l'eau, à réaction alcaline (Berzélius).

CHLORATE DE NICKEL.

$$NiO.ClO^5 + 6HO.$$

En décomposant le sulfate de nickel par le chlorate de baryte, on obtient une liqueur qui, évaporée sur l'acide sulfurique, laisse déposer ce corps bien cristallisé en octaèdres réguliers vert foncé.

Ces cristaux se dissolvent facilement dans l'alcool, ils absorbent rapidement l'humidité de l'air; à la température de 80 degrés ils fondent dans leur eau de cristallisation, et à 140 degrés ils commencent à se décomposer en chlore, oxygène et vapeur d'eau. A une température qui ne dépasse pas 200 degrés, ils

abandonnent un mélange noir d'oxyde de nickel et de chlorure qui, porté au rouge, se transforme en un chlorure basique. Si la température du rouge est maintenue, il se produit du protoxyde de nickel gris d'argent. Ce sel contient 22,5 pour 100 de NiO (Wächter).

BROMATE DE PROTOXYDE.

$NiO.BrO^5 + 6HO.$

On opère pour l'obtenir comme pour le chlorate, en traitant le sulfate de protoxyde par le bromate de baryte, et en évaporant la solution filtrée sur l'acide sulfurique. Il est cristallisé en beaux octaèdres appartenant au système cubique, solubles dans 3,58 parties d'eau froide. Quand on les chauffe ils perdent l'eau qu'ils contiennent et dégagent vivement du brome et de l'oxygène; ils laissent un résidu de 16,47 pour 100 de protoxyde, la théorie indique 17,73 (Rammelsberg).

IODATE DE PROTOXYDE.

$NiO.IO^5 + HO.$

On dissout l'hydrate de protoxyde, récemment précipité, dans l'acide iodique aqueux, on évapore, et, par refroidissement, il se dépose une poudre jaune clair, composée de petits cristaux qui perdent l'eau qu'ils contiennent à 100 degrés, et, à une température supérieure, se décomposent en dégageant des vapeurs d'iode, de l'oxygène, et en laissant un résidu de protoxyde pur. Ils se dissolvent dans 120,3 parties d'eau à la température de 17 degrés, et dans 77,35 parties d'eau bouillante (Rammelsberg).

Pleisch n'a pas pu parvenir à précipiter un sel de nickel par l'iodate de potasse. F.-W. Clarke l'a obtenu, au contraire, par évaporation lente de sa solution, sous la forme de petits cristaux verts, auquels il attribue la formule $NiO.IO^5 + 6HO$. Leur densité $= 3,695$.

*PERIODATE DE PROTOXYDE.

L'acide periodique dissout le carbonate de nickel récemment préparé, en formant une solution verte; il se forme, en même temps, de l'iodate et un sous-iodate basique de protoxyde de nickel. La solution évaporée à une température très peu élevée ou, sur l'acide sulfurique, donne des prismes droits, à base carrée, avec des pointements pyramidaux. La face pyramidale fait, avec celle des prismes, un angle de 118° 20'.

Cette substance est insoluble dans l'eau, facilement soluble dans l'acide periodique, et cette solution, quand on la chauffe, noircit par suite de la formation d'un hydrate de sesquioxyde et d'iodate de protoxyde.

Les formules $7\,NiO.4\,IO^7 + 63\,HO$ et $7\,NiO.4\,IO^7 + 49\,HO$ peuvent également bien représenter les résultats de l'analyse de ce composé (Rammelsberg).

NITRITES.

NITRITE DE PROTOXYDE.

$2\,NiO.AzO^3$.

La solution que l'on obtient en traitant le sulfate de nickel par le nitrite de baryte se décompose en donnant un sel basique vert. La formation de ce sel a lieu lentement à la température ordinaire, mais rapidement à l'ébullition.

Concentrée par évaporation sur l'acide sulfurique, la masse devient sirupeuse et se boursouffle en dégageant de l'oxyde d'azote. Le résidu est très hygroscopique, il se dissout dans l'eau et dans l'alcool et se sépare bientôt en une gelée, qui, lavée et séchée, forme une poudre verte contenant 66 pour 100 d'oxyde de nickel, la formule précédente exigerait 66,37.

NITRITE NEUTRE.

$NiO.AzO^3$.

Ce sel existe dans la solution qu'on obtient en traitant le sulfate de nickel par le nitrite de baryte, et on peut concentrer cette solution sans lui faire éprouver de décomposition sensible, en ayant soin d'éviter toute élévation de température. Il forme des croûtes cristallines jaunâtres, parfaitement stables à l'air, et qui ne se décomposent à la température de 100 degrés. Sa dissolution aqueuse est de couleur verte et ne précipite pas par l'alcool ; mais si on la chauffe de 80 à 90 degrés en présence de ce corps, ellè se décompose en laissant déposer un sel basique vert. Le sel rougeâtre se dissout dans l'ammoniaque en prenant une couleur bleue ; une lessive étendue de potasse le précipite en donnant de l'hydrate de protoxyde. Il contient 48,9 pour 100 de NiO, (théorie, 49,67) (Lang).

NITRATES.

NITRATE BASIQUE.

Poudre jaune verte, insoluble dans l'eau, obtenue par une calcination convenable du sel neutre. Elle contient 88 parties de protoxyde pour 12 parties d'acide (Proust).

NITRATE BASIQUE.

$8 NiO . 2 AzO^5 + 5 HO.$

On précipite par l'ammoniaque une solution froide d'azotate neutre, on porte ensuite à l'ébullition, puis on lave et on dessèche le précipité. C'est une poudre blanc verdâtre clair, complètement insoluble dans l'eau (J. Habermann).

NITRATE NEUTRE.

$NiO\ AzO^5 + 6 HO.$

On le prépare en dissolvant le métal dans l'acide nitrique. La dissolution a lieu avec échauffement et dégagement de vapeurs nitreuses.

Il se présente en cristaux vert-émeraude. On ne peut obtenir des cristaux mesurables qu'en concentrant les solutions à une température qui ne doit pas dépasser 40 ou 50 degrés, ou en laissant refroidir une solution concentrée, puis en décantant l'eau mère avant que le refroidissement soit complet. Il ne se dépose à froid que des cristaux en lamelles, paraissant avoir une forme différente des cristaux déposés à chaud, mais possédant la même composition.

Ces derniers sont clinorhombiques et isomorphes des cristaux du sel de cobalt correspondant. Ils doivent leur aspect tabulaire au développement des faces m et de la base p; la base est principalement développée ; on trouve aussi les faces a^1 et o^1. Angles : $m m$ (à l'extrémité de la diagonale inclinée) $= 82°20'$; $p m = 97°30'$; $p\, o^1 = 129°30'$; $p\, a^1 = 67°14'$; $m\, o^1 = 125°31'$; $m\, a^1 = 123°3'$ (Marignac).

Ils fondent à 56°7' et entrent en ébullition à 136°7'; le liquide ainsi produit demeure clair jusqu'à ce que 3 équivalents d'eau aient disparu, il se trouble ensuite, s'épaissit et laisse dégager des vapeurs nitreuses (Ordway).

Ils se dissolvent dans 2 parties d'eau froide et dans l'alcool. Ils ne s'effleurissent pas dans l'air sec; mais, suivant l'état hygrométrique, ils deviennent légèrement déliquescents, ou s'effleurissent fortement (Tupputi).

HYPOPHOSPHITE DE NICKEL.

$NiO . PO^3H^2 + 6 HO.$

1° On le prépare directement en saturant l'acide hypophosphoreux en solution aqueuse par de l'hydrate de protoxyde de nickel fraîchement précipité (Rose);

2° Wurtz l'a préparé en décomposant l'hypophosphyte de baryte par le sulfate de nickel.

Il paraît cristalliser dans le système régulier (Rammelsberg). H. Rose, en

concentrant la solution dans le vide, a obtenu des cubes mal déterminés, tandis que Wurtz a obtenu des octaèdres plus petits que ceux du sel de cobalt correspondant. Quand on évapore les solutions à 100 degrés, une partie du nickel est réduite avec dégagement d'hydrogène phosphoré. Quand on porte brusquement à 120 degrés les cristaux broyés et légèrement humides, la réduction s'effectue complètement. Chauffés à 100 degrés dans un courant d'air, ils perdent entièrement leur eau de cristallisation. Ils commencent à se décomposer entre 130 et 140 degrés ; au rouge ils perdent de l'hydrogène libre et de l'hydrogène phosphoré et se transforment en un résidu noir, insoluble dans l'acide chlorhydrique, composé de phosphure et de métaphosphate de nickel (Rammelsberg).

PHOSPHITE DE NICKEL.

$2(NiO,HO)PO^3$.

1° On dissout du trichlorure de phosphore dans l'eau, on neutralise partiellement par l'ammoniaque et on ajoute du chlorure de nickel. Il se dépose à la longue des cristaux groupés sous forme de houppes (H. Rose) ;

2° On peut aussi ajouter du carbonate de nickel à une solution de trichlorure de phosphore déjà partiellement neutralisée par la soude, et chauffer jusqu'à formation d'un précipité vert, qui devient blanc par lavage et reste à l'état de poudre verte quand il est sec.

Ce composé paraît contenir 6 équivalents d'eau qu'il perd entièrement à 250 degrés. Il suffit même de l'abandonner en présence de l'acide sulfurique, pour lui enlever la moitié de cette quantité d'eau (Rammelsberg).

Chauffé au rouge dans un ballon, il donne, quand il est sec, de l'hydrogène exempt de phosphure d'hydrogène ou n'en contenant qu'une trace, et du pyrophosphate de nickel. Cette décomposition a lieu dès la température de 300 degrés. Quand on l'évapore avec l'acide nitrique, il laisse de 97,5 à 99 pour 100 de pyrophosphate de nickel (Rammelsberg).

PHOSPHATES.

MÉTAPHOSPHATE DE NICKEL.

$NiO.PO^5$.

On traite le protoxyde de nickel par de l'acide phosphorique étendu, on évapore à sec, puis on chauffe le produit dans un creuset de platine à 316 degrés.

Poudre jaune verte, insoluble dans l'eau et dans les acides étendus, soluble dans l'acide sulfurique concentré (Maddrell).

H. Rose a obtenu un composé qu'on peut considérer comme un *hexamétaphosphate* en précipitant le sulfate de nickel par l'hexamétaphosphate de soude. Le chlorure de nickel donne également un précipité blanc verdâtre soluble

dans un excès de sel de soude, et se déposant de sa solution sous la forme de gouttelettes huileuses.

PYROPHOSPHATE DE NICKEL.

$2NiO.PO^5$.

Poudre vert clair obtenue en précipitant le sulfate de nickel par le pyrophosphate de soude. Cette poudre devient jaune quand elle a été portée au rouge. Elle se dissout dans les acides minéraux et dans le phosphate de soude et d'ammoniaque. Après avoir été desséchée à 110 degrés, elle perd 26,05 pour 100 d'eau au rouge. Ce sel cristallise avec 6 équivalents quand on l'a dissout à l'ébullition dans l'acide sulfureux (Schwarzemberg). Chauffé en présence de l'eau entre 280 et 300 degrés, il se transforme en orthophosphate acide qui reste en dissolution et en orthophosphate neutre qui se précipite (A. Reynoso).

Cette combinaison permet de séparer le nickel du cobalt, car quand on traite une solution ammoniacale par l'alcool, la combinaison du cobalt seule se précipite, il en est ainsi pour la dissolution dans l'acide sulfureux, c'est le sel de cobalt qui se précipite d'abord.

ORTHOPHOSPHATE NEUTRE.

$3NiO^3.PO^5 + 7HO$.

Quand on traite un sel de nickel par le sel de phosphore, on obtient un précipité floconneux vert, ou un précipité grenu vert-émeraude, insoluble dans l'eau, mais facilement soluble dans les acides. Chauffé au rouge faible, il devient jaune (Rammelsberg); quand on le maintient longtemps au rouge, il prend une teinte noire sans perdre de poids (Struve). Il est réduit par l'hydrogène et donne du phosphure de nickel Ni^3P^2 ou Ni^2P.

Le nickel métallique n'est pas attaqué par l'acide phosphorique concentré, mais il se dissout avec dégagement d'hydrogène et échauffement dans l'acide étendu. Il se forme sans doute ainsi un orthophosphate acide.

ARSÉNITE DE NICKEL.

On le prépare en traitant un sel de nickel soluble par l'arsénite de potasse. Il se présente sous la forme d'une poudre verte. Il est insoluble dans l'eau, mais il se dissout dans l'ammoniaque ainsi que dans la potasse et la soude, en se combinant avec ces dernières et en formant ainsi des sels doubles solubles (A. Reynoso).

Quand on le chauffe au rouge dans un tube de verre, il perd de l'eau, et une partie de son acide, il devient noir, puis vert-olive ou vert clair. A une plus haute température, l'acide arsénieux se volatilise rapidement et il ne reste que du protoxyde.

ARSÉNITE.

$3 NiO.2 AsO^3 + 4 HO$

Ce sel a été obtenu par M. A. Girard, en ajoutant de l'arsénite de potasse à du chlorure de nickel dissous en présence d'un grand excès de sel ammoniac. La liqueur prend d'abord une coloration bleue sans précipiter, puis il se dégage de l'ammoniaque et il se forme un précipité vert pâle. Ce composé calciné à l'air devient vert foncé, perd de l'eau et de l'acide arsénieux, en se transformant en arséniate suivant l'équation :

$$3 NiO.2 AsO^3 + 2 O = 3 NiO.AsO^5 + AsO^3.$$

L'acide nitrique le transforme également en arséniate, l'acide chlorhydrique le décompose en chlorure de nickel et acide arsénieux, l'ammoniaque le dissout avec une coloration violette (A. Girard).

ARSÉNIATES DE NICKEL

ARSÉNIATES BASIQUES.

Certains produits naturels ou métallurgiques on été considérés comme des arséniates de nickel basiques. Une variété naturelle, contenant des traces de cobalt, de cuivre, de bismuth, d'oxyde de fer et d'acide phosphorique, a fourni à Bergmann 62,07 de NiO et 36,57 de AsO^5, la formule $5 NiO, AsO^5$ exige $NiO = 61,98$ pour 100 et $AsO^5 = 38,02$ pour 100. Son poids spécifique était $= 4,838$ et sa dureté $= 4$.

On rencontre aussi des composés de ce genre dans les produits d'oxydation à haute température du speiss de cobalt.

Il sont vert plus ou moins foncé. Leur examen microscopique montre qu'ils sont formés de cristaux clinorhombiques, prismes à 6 pans formés par la réunion des faces m et g, surmontés d'une pyramide e^1 ou d^1 et susceptibles, comme les cristaux de gypse dont ils rappellent certaines formes, de se cliver en feuilles minces. Leur composition pourrait être exprimée par la formule $4 NiO.ASO^5$ (Hausmann).

On a trouvé aussi parmi les échantillons naturels l'*arséniate neutre anhydre*. Il est amorphe, couleur de soufre; densité $= 4,982$, dureté $= 4$.

ARSÉNIATE BASIQUE DE NICKEL.

$4 NiO.HO.AsO^5.$

M. Ant. Coloriano a obtenu ce sel en précipitant une solution de nitrate de nickel par une solution d'arséniate de soude. Ce précipité additionné d'eau et

chauffé pendant six heures entre 235 et 260 degrés devient cristallin. Un excès de nitrate de nickel favorise la cristallisation et paraît même nécessaire. On débarrasse par des lévigations répétées les cristaux de la matière amorphe qui les accompagne.

Il se présente en prismes hexagonaux vert clair, isolés ou groupés en mâcles formées de deux et même de trois prismes, et en étoiles à quatre ou six branches. Ces cristaux sont très durs, difficilement attaquables par les acides, l'eau régale, les alcalis, à froid et à chaud, facilement attaquables par l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau en tube clos vers 180 degrés. Ils ne commencent à perdre l'eau qu'ils contiennent qu'à la température d'ébullition du soufre, et ne la perdent complétement qu'au rouge (Ant. Coloriano).

La constitution de ce corps paraît analogue à celle de l'olivénite (arséniate de cuivre), et peut être représentée par la formule atomique :

$$AsO^4 \left\langle \begin{matrix} Ni \\ NiOH. \end{matrix} \right.$$

(A. C.)

ARSÉNIATE BASIQUE.

$5NiO.3HO.2AsO^5$.

Ce composé et le suivant s'obtiennent dans la même préparation. On fait digérer 3 grammes de carbonate de nickel avec 30 centimètres cubes d'une solution d'acide arsénieux contenant 6 grammes d'acide, on filtre la liqueur et on en prend 15 centigrammes pour les étendre de 35 centimètres cubes d'eau, et l'on chauffe pendant cinq heures vers 235 degrés.

Les tubes contiennent des cristaux jaunes qui surnagent, la liqueur et des cristaux verts tombant au fond. Il est facile de les séparer par lévigation.

Les cristaux jaunes ont leur composition correspondante à la formule précédente. Ils se présentent en fines aiguilles de couleur jaune-paille, difficilement attaquables par les acides et par les alcalis. Ils commencent à perdre de l'eau vers 250 degrés, et se déshydratent complètement au rouge (Ant. Coloriano).

ARSÉNIATE BASIQUE.

$3NiO.2HO.2AsO$.

Il s'obtient dans la même préparation que le précédent mais, comme il est plus dense, il est facile à séparer par lévigation.

Cristaux en lames hexagonales vertes, difficilement attaquables par les acides et par les alcalis, solubles dans l'acide chlorhydrique étendu d'un volume d'eau vers 140 degrés. Ils se déshydratent complètement au rouge ; avant cette température, ils ne perdent qu'un dixième de l'eau qu'ils contiennent (Ant. Coloriano).

ARSÉNIATE NEUTRE HYDRATÉ.

Pour le préparer on traite un sel de nickel soluble par un arséniate alcalin (Tupputi). Il est de couleur vert-pomme, tantôt pulvérulent, tantôt grenu cristallin. L'action de la chaleur altère sa transparence, lui fait subir une perte d'eau et lui donne une couleur de jacinthe, au rouge il devient jaune et garde cette couleur quand bien même on élève davantage la température, pourvu qu'on évite l'accès de produits réducteurs (Proust). Ainsi, le soufre le réduit dans ces conditions, avec production d'orpiment, puis de réalgar et de sulfure de nickel (Doebereiner).

Il est insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'acide arsénieux et les acides minéraux énergiques. Il se dissout facilement dans l'ammoniaque et est déplacé de cette solution par la potasse, qui le précipite à l'état d'oxyde double de nickel et de potasse exempt d'arsenic, à moins que la précipitation n'ait eu lieu en présence de l'oxyde de fer (Berzélius).

ARSÉNIATE.

$$3NiO.AsO^5 + 8HO.$$

Annabergite (voy. MINERAIS DE NICKEL). — Les analyses de cette substance ont été faites par Berthier, Stromeyer, Kersten, etc.

ARSÉNIATE BIBASIQUE DE NICKEL (COLORIANO).

$$2NiO.HO.AsO^5 + 2HO.$$

On chauffe du nickel métallique avec une solution aqueuse d'acide arsénique, pendant quatre heures, vers 160 degrés, puis on filtre la solution on l'étend d'eau et on la porte de nouveau à 160 degrés. On obtient de la sorte des cristaux verts, bien formés, qu'on débarrasse par lévigation de la matière amorphe.

Examinés au microscope, ils paraissent clinorhombiques. Ils sont solubles dans les acides, surtout à chaud, et attaquables par les alcalis. La chaleur les fait passer du vert à l'orangé.

Ils perdent 2 équivalents d'eau avant 150 degrés.

La formule atomique suivante peut exprimer leur constitution :

$$AsO^4 \begin{cases} Ni \\ H \end{cases} + H^2O.$$

(Ant. Coloriano.)

ANTIMONIATES DE NICKEL.

$NiO.SbO^5 + 6HO$.

Le sulfate de nickel précipite une solution d'antimonate de soude bouillante, en donnant un précipité vert clair, floconneux qui, à 100 degrés, perd 8,70 pour 100 d'eau qu'il contient et la perd entièrement au rouge avec production de lumière (Heffter).

Sel, $NiO.SbO^5 + 12HO$.

Le sel précédent se transforme sous l'action de l'eau bouillante en croûtes cristallines. Ces cristaux perdent à 100 degrés 23 pour 100 d'eau, à 200 degrés 28 pour 100, à 300 degrés 31,5. Au rouge ils en perdent 34,9 pour 100 et s'enflamment. Parfois ce composé se produit dans la préparation du précédent, il se sépare alors en jolis cristaux verts foncés, assez durs, gros comme une tête d'épingle (Heffter).

CHROMATE DE NICKEL BASIQUE.

Le chromate de potasse donne un précipité volumineux quand on le traite à chaud par le sulfate de nickel. Ce précipité est rouge brun, basique et complètement amorphe. Il devient jaune beaucoup plus clair, après la dessication. (Stokes, Malaguti et Sarzeau). Il n'est qu'à peine attaqué par une lessive de potasse à froid, mais par une ébullition prolongée tout le chrome est précipité (Freese).

Les données des différents auteurs sur la composition de ce sel ne sont pas concordantes. Malaguti et Sarzeau lui assignent la formule $4NiO. CrO^3 + 6HO$; Freese, $3NiO.CrO^3.3HO$. D'après cet auteur, il perdrait 1 équivalent d'eau à 190 degrés et les 2 autres à 300 degrés, le dernier disparaîtrait très lentement dans l'air incomplètement sec. D'après Schmidt, sa composition varierait suivant les proportions de sulfate de nickel et de chromate de potasse employés; en prenant de 10 à 12 équivalents de chromate pour 1 de sulfate, on obtiendrait un sel basique paraissant être un mélange de sels diversement saturés.

CHROMATE ACIDE.

Deux équivalents d'acide chromique en solution aqueuse dissolvent 1 équivalent de protoxyde de nickel, et la combinaison formée est le sel acide (Malaguti et Sarzeau). Un sel acide prend également naissance quand on évapore la dissolution du sel neutre (Freese).

CHROMATE NEUTRE.

La dissolution du sel acide laisse déposer une poudre soluble dans une plus grande quantité d'acide, et qui par évaporation ultérieure se transforme en une masse cristalline déliquescente, parfois rouge et cristallisée en feuilles de fougère, elle constituerait le sel neutre, qui se décompose par évaporation en chromate basique et en chromate acide (Freese).

CARBONATES DE NICKEL.

CARBONATES BASIQUES.

On trouve dans la nature un carbonate de nickel cristallisé dont la composition répond à la formule $3NiO,CO^2+6HO$, c'est la *zaratite*. (Voir ***Minerais de nickel***).

D'après Proust, le protoxyde de nickel et son hydrate peuvent absorber l'acide carbonique de l'air et se colorer en vert. Ils forment ainsi des carbonates plus ou moins basiques.

CARBONATE BASIQUE.

$$5NiO.2CO^2 + nHO.$$

Quand on précipite un sel de nickel par un carbonate alcalin, il se produit des flocons vert-pomme pâle, qui se transforme, après lavage à l'eau bouillante et dessication, en une masse vert foncé à cassure brillante et conchoïdale. Dans cet état, elle constitue un sel basique dont la composition varie suivant que la précipitation a été faite au moyen d'un carbonate alcalin neutre, ou d'un bicarbonate alcalin, les proportions du précipitant et la température du mélange et de l'eau de lavage, ainsi que l'ont constaté Berthier, Setterberg, Lefort, H. Rose, etc.

C'est la combinaison $5NiO,2CO^2$ qui paraît être la plus stable; on obtiendrait en précipitant à froid le composé $5NiO,2CO^2+8HO$, et en précipitant à l'ébullition, soit au moyen du carbonate ou du bicarbonate, le composé $5NiO,2CO^2+5HO$ (H. Rose). Ce même sel séché à 150 degrés, aurait pour composition $3NiO,CO^2+3HO$, à 200 degrés, $3NiO,CO^2,2HO$ et à 300 degrés il serait transformé en oxyde Ni^8O^9,HO.

CARBONATE NEUTRE ANHYDRE.

$NiOCO^2$.

Sénarmont a obtenu ce composé de deux manières :

1° En chauffant en tubes scellés pendant dix-huit heures, à la température de 150 degrés une solution de chlorure de nickel avec du carbonate de chaux ;

2° En traitant le chlorure par une dissolution de carbonate de soude sursaturée d'acide carbonique.

C'est une poudre composée de cristaux rhomboédriques microscopiques, transparents, vert pâle, inattaquable à froid par l'acide nitrique ou par l'acide chlorhydrique concentré.

CARBONATE NEUTRE HYDRATÉ.

$NiO.CO^2 + 6HO$.

H. Deville l'a préparé par la même méthode que le carbonate de cobalt, en traitant le nitrate de nickel par le bicarbonate de soude ou d'ammoniaque employé en très grand excès.

Il se présente sous la forme de rhomboèdres microscopiques ou de prismes clinorhombiques, qui perdent très facilement une partie de l'eau qu'ils contiennent. On parvient difficilement à le débarrasser entièrement de la soude qu'il contient.

SULFOCARBONATE DE NICKEL.

Flocons noirs devenant jaune brun, qui se séparent, après une journée, du mélange de la solutiou d'un sel avec une solution de sulfocarbonate de calcium (Berzélius).

Le sulfocarbonate de nickel se précipite par double décomposition, mais se redissout dans un excès de sulfocarbonate de potassium. La solution, évaporée dans le vide sec, laisse déposer des cristaux brillants, bien définis, de sulfocarbonate double (Mermet).

Les sels de nickel, en solution ammoniacale, donnent avec les sulfocarbonates une coloration rouge-groseille caractéristique (Braun, Mermet).

SILICATES DE NICKEL.

(Voy. précédemment la description des *Minerais de nickel*).

La présence du nickel dans un verre qui contient de la soude lui communique une teinte couleur jacinthe, et une teinte bleuâtre à un verre contenant de la potasse.

COMBINAISONS DES SELS DE NICKEL AVEC L'AMMONIAQUE

Ces combinaisons sont de deux espèces :

1° Les *sels doubles de nickel et d'ammoniaque*, formés par la combinaison des sels neutres d'ammoniaque correspondants ;

2° Les composés de nickel et d'ammoniaque, ou sels ammoniacaux, dans lesquels la proportion d'ammoniaque est supérieure à un équivalent. Quoique ces composés soient encore peu étudiés, les propriétés qu'ils présentent permettent de les rapprocher des composés analogues du cobalt et du cuivre. Ils se décomposent facilement quand on les chauffe ; ils se décomposent également quand on les expose à l'action de l'air, en paraissant subir une oxydation, qui modifie leur composition et les fait changer de couleur. Ils peuvent être recristallisés dans l'eau, pourvu que l'eau employée soit en petite quantité, ou fortement chargée d'ammoniaque ; en présence d'un excès d'eau, ils se détruisent rapidement. Les composés ammoniacaux du cobalt présentent de pareilles propriétés.

OXYDES DE NICKEL AMMONIACAUX.

Les oxydes de nickel ont la propriété de se dissoudre dans l'ammoniaque : le protoxyde sec se dissout très lentement, mais le protoxyde humide et l'hydrate de protoxyde se dissolvent très rapidement en laissant un résidu de flocons verts.

Le protoxyde de nickel décompose l'ammoniaque en se dissolvant et met de l'azote en liberté.

La dissolution possède une couleur bleu violet quand l'ammoniaque domine par rapport au protoxyde, et bleu lavande quand ce dernier est en excès. Elle est bleu azur, quand elle est complètement saturée de peroxyde. Elle dissout la soie en prenant une couleur brune, mais elle se distingue des solutions cuivriques, parce qu'elle ne dissout pas la cellulose (Schlossberger). Quand cette solution est chauffée de manière à volatiser l'ammoniaque, elle laisse déposer des cristaux grenus d'hydrate de protoxyde. Elle absorbe l'acide carbonique et forme un carbonate de nickel et d'ammoniaque, dans lequel le protoxyde de nickel domine et qui se dépose à l'état de flocons verts, tant que la liqueur est colorée.

Les acides forts dissolvent ces oxydes en formant des sels doubles ; la potasse et la soude précipitent de la dissolution du protoxyde de nickel combiné à l'ammoniaque.

HYPOSULFITE DE NICKEL DIAMMONIACAL.

$$2\,AzH^3NiO.S^2O^2 + 6HO.$$

Une solution concentrée de l'hyposulfite de nickel sursaturée d'ammoniaque et précipitée par l'alcool absolu, donne ce composé sous la forme d'un précipité

grenu cristallin, qui lavé à l'alcool, séché entre des doubles de papier doit être conservé dans des flacons bien bouchés, car exposé à l'air il passe rapidement du bleu au vert (Rammelsberg).

SULFITE DE NICKEL AMMONIACAL.

$$3AzH^3.2NiO.2SO^2 + 6HO.$$

Il s'obtient par la même méthode que le précédent. On dissout le sulfite de nickel dans l'ammoniaque et on précipite la solution par l'alcool. Le précipité est bleu clair, cristallin ; il se dissout dans une petite quantité d'eau, et la solution ne peut supporter sans se troubler ni la chaleur, ni l'addition d'eau. Quand on chauffe ce sel, il dégage de la vapeur d'eau, de l'ammoniaque et donne un sublimé de sulfite d'ammoniaque et un résidu de sulfite de nickel (Rammelsberg).

Le sulfite de nickel bouilli avec le sulfite d'ammoniaque donne un précipité vert jaunâtre qui devient noir quand on le dessèche à l'air, et retient toujours de l'ammoniaque, du protoxyde de nickel et de l'acide sulfureux (Böttinger).

HYPOSULFATE DE NICKEL TRIAMMONIACAL.

$$NiO.S^2O^5.3AzH^3.$$

On précipite une solution d'hyposulfate de nickel par l'ammoniaque, et on purifie le précipité bleu en le dissolvant dans l'ammoniaque chaude et en le faisant recristalliser. Il forme alors de jolis petits prismes violets d'aspect tabulaire. Par la chaleur, il perd de l'ammoniaque, du sulfate et du sulfite d'ammoniaque et laisse un résidu noir ou jaune de sulfure et de sulfate de nickel (Rammelsberg).

SULFATE DE NICKEL TRIAMMONICAL ANHYDRE.

$$NiOSO^3,3AzH^3.$$

Le sulfate de nickel anhydre absorbe très rapidement du gaz ammoniac sec en s'échauffant et en augmentant fortement de volume. La poudre violet pâle ainsi formée se dissout dans l'eau qu'elle colore en bleu, et précipite des flocons verts d'hydrate d'oxyde de nickel; sous l'influence de la chaleur elle dégage de l'ammoniaque avec un peu d'humidité et du sulfite d'ammoniaque; le résidu jaune se dissout dans l'eau hormis un peu de nickel réduit (H. Rose).

SULFATE DE NICKEL AMMONIACAL HYDRATÉ.

$NiO.SO^3.2AzH^3 + 2HO.$

On dissout des cristaux de sulfate de nickel dans l'ammoniaque très concentrée, et on abandonne la solution à la cristallisation soit à froid, soit dans le vide sur l'acide sulfurique, ou même on précipite la solution par l'alcool et on fait cristalliser le précipité bleu clair dans très peu d'eau chaude. On obtient de la sorte des prismes quadratiques dont deux des faces latérales sont surmontées d'un biseau. Ces cristaux se transforment à l'air ou dans le vide en une poudre bleu clair. Par l'action de la chaleur, ils perdent de l'ammoniaque, de la vapeur d'eau et se convertissent en sulfite d'ammoniaque en une poudre gris vert qui constitue un sulfate basique de nickel. Ils se dissolvent facilement dans l'eau, et la dissolution est colorée en bleu ; quand elle est concentrée, elle dégage de l'ammoniaque à l'ébullition et laisse déposer des flocons verts de protoxyde hydraté qui retient de l'acide sulfurique, même après de nombreux lavages. Ils sont insolubles dans l'alcool (Erdmann).

FLUORURE DE NICKEL AMMONIACAL.

Cristaux granuleux facilement solubles dans l'eau (Berzélius).

CHLORURES DE NICKEL AMMONIACAL.

CHLORURE, $NiCl,AzH^3$.

Ce composé s'obtient en maintenant à la température de 120 degrés le chlorure à 3 équivalents d'ammoniaque. Ce dernier perd ainsi 70,68 pour 100 d'ammoniaque; la formule exige une perte de 70,69 (F. Rose).

CHLORURE TRIAMMONIACAL, $NiCl.3AzH^3$.

1° Onj ait absorber du gaz ammoniac par le chlorure de nickel à la température ordinaire. Cette absorption est accompagnée d'un dégagement de chaleur et de l'accroissement de volume du chlorure, qui se transforme en une poudre blanche, ayant une légère teinte violette. Cette poudre forme des dissolutions bleuâtres d'où il se sépare des flocons verts d'hydrate de protoxyde. La chaleur rouge la décompose en mettant en liberté de l'ammoniaque, un peu de chlorhydrate d'ammoniaque et en laissant un résidu de chlorure de nickel contenant du nickel métallique (H. Rose).

2° On peut aussi précipiter par l'alcool une solution ammoniacale de chlorure de nickel, et obtenir une poudre bleu clair avec des reflets violets qui, recristallisée, forme de grands octaèdres dont les arêtes et les angles sont émoussés (Erdmann).

3° Quand on prépare la combinaison correspondante du cobalt avec un sel qui contient du nickel, il suffit de faire recristalliser le produit à l'air pour séparer le nickel sous forme de beaux octaèdres transparents bleu azur foncé, qu'on lave à l'ammoniaque et que l'on sèche sur des doubles de papier (F. Rose).

Ce composé ne se conserve que dans des vases bien fermés; il tombe en déliquescence dans l'air humide, et devient vert clair dans l'air sec. A 120 degrés, il perd 2 équivalents d'ammoniaque; chauffé dans le vide, il se décompose en pétillant et en donnant une poudre jaune, une trace d'eau, de l'ammoniaque et un résidu de chlorure de nickel; au rouge vif, il se forme un léger sublimé de sel ammoniac et de chlorure de nickel; le résidu de chlorure de nickel contient un peu de nickel métallique. Si l'action de l'air intervient, il reste du protoxyde de nickel. Il est complètement réduit par l'hydrogène. Il est insoluble dans l'alcool, soluble dans l'eau froide sans décomposition; dans l'eau bouillante, il dégage de l'ammoniaque et donne des flocons verts d'hydrate de protoxyde de nickel exempt de chlore. Il est très peu soluble dans l'ammoniaque concentrée (Erdmann, F. Rose).

COMBINAISON DU CHLORURE DE NICKEL ET DU CHLORHYDRATE D'AMMONIAQUE.

$NiCl.AzH^4Cl + 6HO.$

On neutralise 2 parties d'acide chlorhydrique par du protoxyde de nickel et 1 partie de ce même acide par de l'ammoniaque; on mélange les liquides et on concentre le mélange, qui laisse déposer, après quelque temps, de grands prismes rhombiques verts, facilement solubles dans l'eau et déliquescents, contenant 6 équivalents d'eau, qu'ils perdent à 135 degrés (Hantz). Tupputi a obtenu des cristaux verts confus, en dissolvant le chlorure de nickel dans le chlorhydrate d'ammoniaque; mais ces cristaux sont sans doute des cristaux de chlorhydrate d'ammoniaque souillés par une petite quantité de chlorure de nickel (Jörgensen).

BROMURE DE NICKEL TRIAMMONIACAL.

$NiBr.3AzH^3.$

1° On l'obtient sous forme de poudre violette par l'action directe du gaz ammoniac sur le bromure de nickel réduit en poudre;

2° Quand on traite une solution concentrée de bromure de nickel par un excès d'ammoniaque à chaud, on obtient un liquide dans lequel il se forme, par refroidissement, un dépôt cristallin bleu clair.

Ce composé dégage de l'ammoniaque quand on le chauffe; il se dissout dans une petite quantité d'eau avec une coloration bleue; si la quantité d'eau est plus considérable, il se décompose en donnant un précipité d'hydrate de protoxyde de nickel et un liquide bleu pâle (Rammelsberg).

BROMATE D'OXYDE DE NICKEL AMMONIACAL.

Une solution concentrée de bromate de nickel dans l'ammoniaque précipitée par l'alcool donne ce composé sous la forme d'une poudre cristalline bleu verte. Il se dissout dans une petite quantité d'eau sans se décomposer, mais un excès d'eau détermine la séparation de flocons verts d'hydrate d'oxyde. Sous l'influence de la chaleur, il dégage du brome, de l'azote, de l'oxygène, et fournit du bromhydrate d'ammoniaque sublimé et un mélange d'oxyde et de bromure de nickel. L'ammoniaque qu'il contient se dégage entièrement par une ébullition prolongée avec la potasse (Rammelsberg).

IODURE DE NICKEL DIAMMONIACAL.

$NiI.2AzH^3$.

On réussit à faire absorber du gaz ammoniac par l'iodure de nickel en poudre, non pas à la température ordinaire, mais en chauffant légèrement. La masse s'échauffe et se gonfle en prenant une teinte jaune blanc; elle absorbe ainsi 18,15 parties pour 100 de gaz ammoniac; la formule ci-dessus exige 18,28 parties pour 100 (Rammelsberg).

IODURE DE NICKEL TRIAMMONIACAL.

$NiI,3AzH^3$.

Quand on sature par un excès d'ammoniaque une solution concentrée d'iodure de nickel, il se précipite des flocons blancs ou bleu clair qui se redissolvent, quand on chauffe lentement, avec une coloration rouge, puis bleu clair, et il reste un faible résidu vert. Elle se décolore complètement par refroidissement et laisse déposer une poudre bleu clair, lourde, cristalline et de petits octaèdres bleus brillants. On obtient le même résultat par addition d'alcool.

Les octaèdres dégagent, quand on les chauffe, de l'ammoniaque, des vapeurs de chlorhydrate d'ammoniaque et de l'iode. Le résidu de l'opération paraît être un composé de protoxyde de nickel et d'iodure de nickel, d'après Erdmann. Rammelsberg a obtenu, en les chauffant à 100 degrés, un peu d'eau qui paraît être de l'eau hygrométrique, puis à plus haute température des colorations rouge brun et vert noir, et un résidu pulvérulent d'iodure de nickel pur. Exposés à l'air, ils perdent de l'ammoniaque, se colorent en vert, puis en brun. Ils se dissolvent dans l'eau, en se décomposant en hydrate de protoxyde, retenant une

faible quantité d'iode sans ammoniaque, et en un liquide bleu qui les régénère à la longue. Ils sont très peu solubles dans un excès d'ammoniaque (Erdmann, Rammelsberg).

IODATE DE NICKEL AMMONIACAL.

$NiO.IO^5 + 4 AzH^3$?

En traitant par l'alcool une dissolution d'iodate de protoxyde de nickel dans l'ammoniaque, on obtient soit des petits cristaux, soit une poudre cristalline bleu clair, qui se comporte, sous l'influence de la chaleur, de la même manière que le composé correspondant du cobalt (Rammelsberg).

NITRITE DE NICKEL DIAMMONIACAL OU NITRITE DE NICKÉLOXYDIAMINE.

$NiO.AzO^3.2 AzH^3$.

Le mélange d'acétate de nickel et de nitrite d'ammoniaque donne un liquide neutre qui se trouble et laisse déposer un précipité vert. Quand on l'additionne d'une grande quantité d'alcool absolu, il ne se trouble pas et il donne, après quelques jours, des petits cristaux rouge-cerise brillants, qui paraissent se former plus facilement quand le liquide a été rendu ammoniacal. Les eaux mères, évaporées dans le vide sur l'acide sulfurique, répandent une odeur d'aldéhyde, mais elles ne fournissent pas de nouveaux cristaux et ne se troublent plus sous l'influence de la chaleur. Ce sel rouge paraît cristallisé dans le système clinorhombique ; il se dissout dans l'eau en se colorant en vert ; le changement de couleur est très rapide à chaud. Le sel se décompose à l'air humide, surtout quand il est en poudre, il devient d'abord rouge rosé, puis vert, en dégageant de l'ammoniaque. Il est insoluble dans l'alcool ; on parvient à le faire cristalliser en le dissolvant dans un liquide ammoniacal et en ajoutant beaucoup d'alcool absolu ; mais ce résultat n'est pas toujours constant. De la même façon, le précipité bleu cristallin se transforme à la longue en cristaux rouges. A 100 degrés, ce sel commence à se décomposer en se colorant en vert et en dégageant de l'ammoniaque. A plus haute température, il s'enflamme, rougit et se convertit en protoxyde de nickel (Erdmann).

NITRATE DE NICKEL AMMONIACAL.

$NiO.AzO^5.2 AzH^3 + 2 HO$.

Une dissolution concentrée de nitrate de nickel dans l'ammoniaque, refroidie par de la glace, donne de grands octaèdres réguliers transparents, bleu saphir, dont une partie des arêtes sont émoussées. Ces cristaux se décomposent à l'air, en perdant de l'ammoniaque et en se transformant en une poudre bleu clair déliquescente. Ils se dissolvent facilement dans l'eau froide ; cette solution bleue

dégage de l'ammoniaque à l'ébullition; le nickel se dépose sous forme de flocons de protoxyde hydraté, tandis que l'ammoniaque reste en dissolution à l'état de nitrate d'ammoniaque. La dissolution se décompose d'autant plus rapidement qu'elle est plus étendue. Les cristaux fondent quand on les chauffe, dégagent de l'eau et de l'ammoniaque, puis ils détonent en répandant des vapeurs nitreuses et en laissant comme résidu du protoxyde pur. Chauffés brusquement au contact de l'air, ils s'enflamment en faisant explosion et en produisant de l'oxyde noir (Erdmann, Laurent).

COMBINAISON DU NITRATE DE NICKEL AMMONIACAL ET DU CHLORURE DE NICKEL AMMONIACAL.

$$15AzH^3.NiCl.6(NiO.AzO^5) + 16HO.$$

Ce composé a été obtenu par Schwarz, qui n'en a pas fait connaître la préparation; il existe sous forme d'octaèdres bleu azur, s'emparant de l'humidité de l'air et répandant une légère odeur d'ammoniaque. L'eau les dissout en les décomposant avec dégagement d'ammoniaque et séparation d'oxyde de nickel hydraté. Cette décomposition s'effectue rapidement à l'ébullition. Quand on les chauffe dans le tube fermé, ils perdent de l'eau, de l'ammoniaque et de l'acide nitrique en faisant une vive explosion (R. Schwarz).

PHOSPHATE DE NICKEL AMMONIACAL.

On n'est pas parvenu à isoler un composé de ce genre bien défini. Tupputi, après avoir dissous du phosphate de nickel dans l'ammoniaque, a soumis la solution à l'ébullition assez longtemps pour chasser complètement l'ammoniaque libre. Cette solution a laissé des flocons vert-pomme contenant à la fois de l'acide phosphorique, de l'oxyde de nickel et de l'ammoniaque. L'alcool précipite dans une pareille solution une poudre bleu vert clair, contenant aussi de l'ammoniaque; si l'alcool est répandu en couche à la surface de la dissolution ammoniacale, il se forme de petits cristaux granuleux (Erdmann).

La dissolution de métaphosphate de nickel dans l'ammoniaque, abandonnée à l'air, donne d'abord un précipité grisâtre, qui devient ensuite d'un beau vert (Persoz). On remarquera que M. Frémy a obtenu différents composés ammoniacaux du cobalt par ce même procédé.

CHROMATE DE NICKEL AMMONIACAL.

1° Quand on traite par l'ammoniaque caustique le chromate de nickel, on obtient des prismes presque rectangulaires, vert jaunâtre, pesants, qu'on lave à l'alcool et à l'éther (Malaguti et Sarzeau).

2° On peut faire cette préparation de la manière suivante: On délaie le chromate basique dans l'ammoniaque de manière à faire une bouillie, puis on fait

passer un courant de gaz ammoniac, jusqu'à ce que la couleur brune ait entièrement disparu; on lave la poudre cristalline ainsi produite avec une faible quantité d'ammoniaque, on sèche aussi rapidement que possible à la température ordinaire. On peut encore faire cristalliser directement le sel dans sa solution, en traitant celle-ci par l'alcool; on voit apparaître peu à peu des cristaux bien formés (A. Schmidt).

3° On sature l'acide chromique au moyen du protoxyde de nickel, et dans la solution acide ainsi obtenue, on dirige un courant de gaz ammoniac. Il se forme un précipité brun qui se transforme bientôt en cristaux jaunâtres. L'eau mère contient du chromate d'ammoniaque (Malaguti et Sarzeau).

4° On ajoute des cristaux de chromate d'ammoniaque à une solution d'oxyde de nickel dans l'ammoniaque; le chromate de nickel se dépose de cette liqueur sous forme de cristaux (Schmidt).

Ce sel se décompose sous l'influence de l'air ou de l'eau aussi bien que sous l'influence de la chaleur, en donnant un chromate de nickel basique. Il se dissout facilement dans l'ammoniaque de densité $= 0{,}96$. Il est dichroïque. Malaguti et Sarzeau lui attribuent la formule : $NiO,CrO^3,3AzH^3+1HO$, et Schmidt, NiO,CrO^3+2AzH^3.

SELS DOUBLES DE NICKEL ET D'AMMONIAQUE.

SULFATE DOUBLE DE PROTOXYDE DE NICKEL ET D'AMMONIAQUE.

$$NiO.SO^3 + AzH^3.HOSO^3 + 6\,HO.$$

Quand on fait cristalliser un mélange de sulfate de cobalt et de sulfate d'ammoniaque, on obtient des cristaux isomorphes du sulfate double de cobalt et de magnésie (Mitscherlich). Ce sont des prismes clinorhombiques qui ont une forme tabulaire par suite du développement de leur base p, et sur lequel on observe les faces m, g^3 (cette face sur les plus gros cristaux seulement), g^1, e^1, $a^1, b^{1/2}$. Angles $mm = {*}109°40'$; $mg^1 = 125°10'$; $g^3g^3 = 109°16'$; $mg^3 = 160°32'$; $a^1p = 114°,39$; $b^{1/2}e' = 144°,40$; $e^1e^1 = 128°37'$; $e^1p = 154°,19$; $e^1g^1 = 115°,41$; $b^{1/2}b^{1/2} = 130°1'$; $mb^{1/2} = {*}121°31'$; $b^{1/2}p = 134°36'$; $pm = 103°53'$; $a^1b^{1/2} = 144°28'$; $a^1m = {*}107°36'$ (Murmann et Rotter). Voici les angles mesurés par Marignac sur de petits cristaux : $mm = 109°,20'$; $pa^1 = 116°$; $pm = 103°$; $pb^{1/2} = 136°$; $b^{1/2}b^{1/2} = 129°30'$; $b^{1/2}g^1 = 147°30'$; $g^1g^1 = 129°40'$.

Ils sont faiblement dichroïques (Sénarmont). Leur densité $= 1{,}801$ (Thomson); 1,915 (Kopp); 100 parties d'eau dissolvant :

A la température de	3°5	10°	16°	20°	30°	40°	50°	59°	68°	85°
	1,8	3,2	5,8	5,9	8,3	11,5	14,4	16,7	18,8	28,6

parties de sel anhydre (Töbler). Hauer donne des nombres un peu différents :

20°	40°	60°	80°
9,4	13,2	18,6	23,1

Ce sel est presque complètement insoluble dans une solution froide saturée de sulfate d'ammoniaque et faiblement acide (Thomson).

SÉLÉNIATE DOUBLE DE NICKEL ET D'AMMONIAQUE.

$NiOSeO^3.AzH^3.HO.SeO^3 + 6HO.$

On dissout le carbonate de nickel dans l'acide sélénique et on ajoute du séléniate d'ammoniaque. C'est un sel stable à l'air qui ne perd pas sensiblement d'eau à 100 degrés (von Hauer). Il se présente en cristaux vert-émeraude isomorphes des cristaux de sulfate; les faces sont brillantes mais striées, et les faces g^3, g^1 et $b^{\frac{1}{2}}$ sont rudimentaires. Il n'existe pas de clivage net. Angles : mm (à l'extrémité de la diagonale inclinée) = *109°,24 ; mg^1 = 125°18′; mg^3 = 170°32′ ?; g^1e^1 = 115°49′; pe^1 = 154°11′; e^1e^1 (en avant) = *128°21′5; mp = 103°,15; $mb^{1/2}$ = *121°59′; me^1 = 117°16′. Les écarts entre les angles calculés et les angles observés n'excèdent pas 10 minutes. — Densité = 2,212 (Topsöe).

NITRATE DOUBLE DE NICKEL ET D'AMMONIAQUE.

Il a été préparé par Thénard. Il forme des cristaux verts mal définis solubles dans 3 parties d'eau.

PHOSPHATE DE NICKEL ET D'AMMONIAQUE.

$2NiO.AzH^3HOPO^5 + 12HO.$

Quand on traite un sel de nickel par le phosphate d'ammoniaque, il se forme un précipité vert clair qui devient cristallin, lorsqu'on le fait digérer avec le phosphate d'ammoniaque (Chancel). Ce sel se décompose dans l'eau bouillante en phosphate de nickel et en phosphate d'ammoniaque (Debray).

PHOSPHATE DOUBLE DE NICKEL ET D'AMMONIAQUE.

$2NiO.AzH^3HO.PO^5 + 4HO.$

Pour l'obtenir, on mélange une solution de sulfate de nickel avec un excès de phosphate d'ammoniaque; il se produit un précipité; on fait digérer le tout à la température de 80 degrés (Debray).

CARBONATE DOUBLE DE NICKEL ET D'AMMONIAQUE.

Le carbonate de nickel se dissout dans le carbonate d'ammoniaque, et la dissolution bleu verdâtre abandonnée à l'air laisse déposer un précipité vert clair qui paraît constituer le sel double (Tupputi).

Un excès de bicarbonate d'ammoniaque détermine, dans les solutions de nitrate de nickel, un précipité qui se transforme partie en carbonate de nickel, partie en carbonate double de nickel et d'ammoniaque. A la longue, ce mélange se convertit en cristaux de couleur vert-pomme, accouplés deux à deux et qui s'effleurissent quand on les maintient dans le vide (H. Deville).

SELS DOUBLES AVEC LA POTASSE.

OXYDE DE NICKEL ET DE POTASSE.

L'existence de l'oxyde double de nickel et de potasse paraît douteuse, car l'hydrate de protoxyde de nickel ne se dissout pas pour ainsi dire dans la potasse (Tupputi), et si l'on traite par la potasse l'oxyde de nickel ammoniacal, il se produit un précipité qui perd tout son alcali par des lavages à l'eau chaude (Berzélius).

FLUORURE DE NICKEL ET DE POTASSIUM.

Petits cristaux granuleux vert pomme pâle, facilement solubles dans l'eau (Berzélius).

SULFATE DOUBLE DE NICKEL ET DE POTASSE.

$$KO.NiO.2SO^3 + 6HO.$$

Ce sel, préparé par le mélange des solutions de sulfate de nickel et de sulfate de potasse, forme des cristaux verts ou vert bleuâtre transparents, stables, isomorphes des cristaux de sulfate de magnésie et d'ammoniaque. Ils appartiennent au système clinorhombique et ont l'apparence de prismes raccourcis ou même de tables par suite du développement de la base p. Ils portent les faces m, g^3 (sur les gros cristaux seulement), $g^1, p, e^1, a^{1/2}, b^{1/2}$.

Angles : mm (à l'extrémité de la diagonale inclinée) $=$ *109°52'; $g^3g^1 =$ *144°56'; $pa^{1/2} = 116°34'$; $e^1e^1 = 128°46'$; $e^1p = 154°23'$; $e^1g^1 = 128°46'$; $e^1p = 154°23'$; $e^1g^1 = 115°37'$; $b^{1/2}b^{1/2} = 130°56'$; $mb^{1/2} = 122°11'$; $b^{1/2}p = 135°56'$; $mp =$ *77°47'; $ma^{1/2} = 127°31'$; $a^{1/2}b^{1/2} = 145°25'$; $mg^1 = 116°12'$ (Murmann et Rotter). Ces cristaux ont été mesurés autrefois par Sénarmont, et plus récemment par Brooke et Rammelsberg, dont les données concordent avec les précédentes à quelques minutes près.

Ils ne perdent pas sensiblement d'eau à 100 degrés. Voici le tableau de leur solubilité, 100 parties d'eau dissolvent :

A la température à	0°	10°	14°	20°	30°	36°	49°	55°	60°	75°
	5.3	8.9	10,5	13,8	18,6	20,4	27,7	32,4	35,4	45,6

parties de sel anhydre (Tobler).

A 20°	40°	60°	70°
8,7	12,3	17,6	22,0

(von Hauer).

Au rouge faible, ce sel fond en un liquide brun qui refroidi dans l'eau, forme une masse jaune qui devient peu à peu soluble. Par une plus forte chaleur, il se transforme en un mélange de protoxyde de nickel et de sulfate de potasse (Gmelin).

SÉLÉNIATE DE NICKEL ET DE POTASSE.

$KO.NiO.2\,SeO^3 + 6\,HO.$

Cristaux transparents isomorphes du sulfate qui prennent naissance par l'évaporation spontanée d'un mélange de séléniate de nickel et de séléniate de potasse (von Hauer).

Prismes monocliniques en forme de tables. Faces observées : $m, p, e^1, a^{1/2}$. Angles : $mm = {}^*108°28'$; $pm = 102°2'$; $pa^{1/2} = {}^*116°,25$; $pe^1 = 153°56'$; e^1e^1 (en dessus) $= 127°53'$; $e^1a^{1/2} = 113°33'$; $a^{1/2}m = 127°33'$; e^1m (en avant) $= 116°21'$; e^1m (en dessous) $= 93°59'$. Les écarts entre les angles observés et les angles calculés ne dépassent pas 8 minutes. Clivage net parallèle à la base (vom Rath). Ils perdent 4 équivalents d'eau à 100 degrés. Densité $= 2,539$.

SÉLÉNIOSULFATE DE NICKEL ET DE POTASSE.

$NiO.KO.SO^3.SeO^3 + 6\,HO.$

Ce sel se présente sous la forme de cristaux verts, qui ne perdent entièrement leur eau de cristallisation qu'à 140 degrés. Leur densité $= 2,38$.

Angles $mm = 106°\,32'$; $pm = 78°\,3'$; $pe^1 = 154°\,26'$; angle des axes $= 75°\,7'$ (Topsoë).

NITRITE DE NICKEL ET DE POTASSE.

$2(KOAzO^3).NiO.AzO^3.$

On l'obtient par le mélange des solutions de nitrite de nickel et de nitrite de potasse en excès (Fischer), ou par l'action de ce sel sur l'acétate de nickel

(Lang et Erdmann). Il est bon, d'après Hampe, que la solution de nitrite de nickel soit fraîchement préparée.

Il est cristallisé en octaèdres rouge brun, qui se dissolvent dans l'eau avec une coloration verte. Sa solubilité dans l'eau est très grande, et il ne se décompose pas, quand on évapore sa solution avec précaution (Hampe), particulièrement si elle possède une réaction faiblement alcaline, et il faut une ébullition prolongée pour qu'il se précipite quelques flocons verts (Lang).

Hampe annonce, au contraire, que la décomposition a lieu bien avant l'ébullition, et qu'elle est accompagnée d'un dégagement d'oxyde d'azote et de la formation d'un nitrite de nickel basique à l'état de précipité gélatineux vert. L'hydrogène sulfuré le réduirait en donnant de l'ammoniaque, et en précipitant complètement le nickel à l'état de sulfure. Il est insoluble dans l'alcool absolu; toutefois, par l'ébullition avec ce réducteur, il se décompose en nitrite basique; l'alcool à 90 degrés ne le décompose pas sensiblement. Chauffé, quand il est sec, il commence à se décomposer avant d'avoir atteint son point de fusion, noircit et dégage en fondant d'abondantes vapeurs nitreuses.

CARBONATE DOUBLE DE NICKEL ET DE POTASSE.

$$KO.NiO.2CO^2 + 4HO.$$

On précipite une solution de nitrate de nickel par une solution concentrée de sesquicarbonate de potasse employée en excès ; le précipité se transforme, après quelques jours, en aiguilles cristallines brillantes vert-pomme (Deville).

CARBONATE DOUBLE DE NICKEL ET DE POTASSE.

$$KO.2NiO.4CO^2 + 9HO.$$

On l'obtient comme le sel précédent au moyen du bicarbonate de potasse (Deville). Il est cristallisé en prismes rhombiques assez gros, vert foncé, ayant un angle de 109°,2', mais dont les extrémités ne sont pas assez nettes pour qu'on puisse en déterminer le système cristallin (G. Rose). Comme il est décomposable par l'eau, il faut le laver avec une solution de bicarbonate de potasse et le sécher entre des doubles de papier ou sur des disques de porcelaine (Deville). A la température de 100 degrés, il perd près du tiers de son poids, en devenant jaune et opaque ; au rouge, il ne laisse comme résidu que du protoxyde de nickel et du carbonate de potasse.

SELS DOUBLES AVEC LA SOUDE.

MÉTAPHOSPHATE DE SOUDE ET DE NICKEL.

$NaO.PO^5.3(NiOPO^5)$.

On évapore à consistance sirupeuse un mélange d'acide phosphorique contenant de la soude et du sulfate de nickel, et on chauffe le résidu vers 300 degrés. La poudre ainsi préparée est anhydre, insoluble dans l'eau et dans les acides étendus, soluble dans l'acide sulfurique concentré (Maddrell).

PHOSPHATE TRIBASIQUE DE NICKEL ET DE SOUDE.

$NaO.2NiO.PO^5 + 7HO$.

L'addition de phosphate de soude à un sel de nickel produit un précipité qui devient cristallin, quand on le fait digérer avec la liqueur pendant plusieurs jours (Debray).

CARBONATE DE NICKEL ET DE SOUDE.

$NaO.NiO.2CO^2$.

En mélangeant peu à peu une solution de nitrate de nickel avec une solution concentrée de sesquicarbonate de soude employé en excès, on obtient un précipité floconneux qui devient bientôt cristallin et se transforme en petits rhomboèdres vert-pré, très voisins du cube (H. Deville).

AUTRES SELS POLYBASIQUES.

NITRITE DOUBLE DE NICKEL ET DE BARYTE.

$2BaOAzO^3.NiO.AzO^3$.

Quand on mélange des solutions d'acétate de nickel et de nitrite de baryte, il se dépose bientôt un précipité rouge clair, qui adhère fortement aux parois du vase. Il se dissout facilement dans l'eau, à laquelle il donne une couleur verte. On ne peut l'obtenir nettement cristallisé. Il se décompose à la longue en dégageant des vapeurs nitreuses et en formant un résidu blanc verdâtre. Il ne perd rien de son poids à 100 degrés (Erdmann, Lang).

NITRITE DE NICKEL, DE POTASSE ET DE BARYTE.

$2KOAzO^3.SrOAzO^3.NiOAzO^3$.

On l'obtient de plusieurs manières :

1° En précipitant l'acétate de nickel par le nitrite double de potasse et de baryte (Lang) ;

2° Ou l'acétate de baryte par l'azotite de nickel et de potasse ;

3° En traitant un mélange de chlorure de barium et de chlorure de nickel par un excès de nitrite de potasse (Erdmann).

Il forme une poudre jaune brun ou un précipité très adhérent aux parois du vase et qui, examiné au microscope, paraît formé de tables quadratiques. Il est difficilement soluble dans l'eau froide, mais il se dissout facilement dans l'eau chaude sans éprouver de décomposition sensible et en donnant une couleur verte. Il se dépose par refroissement en petits cristaux cubiques portant les faces de l'octaèdre, visibles seulement au microscope. Quand on évapore la solution à l'air, on n'obtient qu'un dépôt amorphe jaune. Il est insoluble dans l'alcool. Il se décompose en partie, quand on le chauffe en présence de l'eau (Lang, Erdmann).

NITRITE DE NICKEL, DE POTASSE ET DE STRONTIANE.

$2KO.AzO^3.CaO.AzO^3.NiO.AzO^3$.

Il a été obtenu en faisant un mélange de chlorure de strontium et de chlorure de nickel et en traitant ce mélange par un excès de nitrite de potasse. C'est un précipité cristallin rouge jaune, qui se comporte comme le sel de baryte correspondant. Il se dépose des solutions froides sous forme de dépôts constitués de cubes microscopiques. Il peut supporter sans perdre d'eau une température de 140 degrés (Erdmann).

NITRITE DE NICKEL, DE POTASSE ET DE CHAUX.

Précipité jaune très peu soluble dans l'eau, qu'on obtient :

1° En traitant la solution d'un sel de nickel contenant du chlorure de calcium par un excès de nitrite de potasse, qui précipite presque complètement le nickel (Kunzel, Erdmann) ;

2° En traitant le nitrite double de nickel et de potasse par le chlorure de calcium, même en présence d'un léger excès d'acide acétique.

Il se dissout dans l'eau bouillante avec une coloration verte, mais il se décompose quand on le chauffe en présence de l'eau avec formation d'un nitrite de nickel vert très basique et insoluble.

Si la précipitation a été rapide, il se décompose dans l'eau froide ; si la précipitation a été lente, il n'y a pas de décomposition sensible, et il est alors formé d'octaèdres réguliers jaunes, transparents, bien développés, visibles au microscope. L'alcool le précipite de ses solutions aqueuses. Il ne perd pas d'eau à 130 ou 140 degrés ; à température élevée, il noircit en dégageant des vapeurs nitreuses, et le produit formé contient de la chaux, de l'oxyde de nickel et du nitrite de potasse (Erdmann).

NITRITE TRIPLE DE NICKEL, DE POTASSE ET DE PLOMB.

Quand on ajoute un sel soluble de plomb à une liqueur contenant de l'azotite de potasse et de l'acétate de nickel, on obtient un précipité jaune orangé, peu soluble dans l'acide acétique, ayant la même apparence que l'azotite de cobalt et de potasse.

Ce précipité renferme de l'acide nitreux, du plomb, du nickel et du potassium, mais sa composition varie avec celle de la solution au moyen de laquelle il a été obtenu ; le plomb ou le nickel sont en excès, suivant qu'ils prédominaient dans la dissolution (Baubigny).

SULFATE DOUBLE DE NICKEL ET DE MAGNÉSIE.

$$MgO.SO^3.3NiO.SO^3 + 28HO.$$

Densité = 1,877 (Schiff).

PHOSPHATE DE NICKEL ET DE MAGNÉSIE.

On dissout de l'oxyde de nickel et de la magnésie dans un acide, on ajoute à la solution de l'acide phosphorique et on précipite par l'ammoniaque, qu'on peut employer en excès (H. Rose).

SILICATE DE NICKEL ET DE MAGNÉSIE.

(Voy. *Minerais de nickel : pimélite*).

CHLORURE DOUBLE DE NICKEL ET DE CADMIUM.

$$2NiCl.CdCl + 12HO.$$

Une solution contenant 2 équivalents de chlorure de nickel pour 1 équivalent de chlorure de cadmium abandonnée à l'évaporation spontanée laisse déposer des cristaux d'une beauté remarquable. Ce sont des prismes rhombiques, courts, vert foncé (von Hauer).

CHLORURE DE NICKEL ET DE CADMIUM.

$NiCl.2CdCl + 12HO.$

Il se dépose d'abord dans la préparation du sel précédent, mais en petite quantité. Pour l'obtenir, il faut abandonner à l'évaporation spontanée un mélange de 3 équivalents de nickel et de 2 équivalents de chlorure de cadmium.

Il cristallise en grands prismes vert foncé, isomorphes avec les cristaux du sel de cobalt correspondant (von Hauer).

Ces prismes sont allongés suivant l'axe principal du cristal; ils sont orthorhombiques et possèdent les faces h^1, m, g^1, et l'octaèdre $b^{1/2}$ qui les termine. Angles : $m\,m = 84°46'$; $m\,g^1 = 132°33'$; $m\,h^1 = 137°37'$; $m\,b^{1/2} = 114°30'$; la pyramide $b^{1/2} = 49°0'$ (angle milieu) $161°52'$ et $147°0'$ (angles polaires) ; $e^1 = 160°25'$. Les cristaux sont très hygroscopiques, ce qui rend leur détermination difficile; les faces de la pyramide sont corrodées, et il existe un clivage confus suivant g^1 (Grailich).

Ils sont assez solubles dans l'eau, mais on ne parvient que difficilement à les faire recristalliser, parce qu'un excès de chlorure de nickel est nécessaire pour celà. Ils s'effleurissent complètement sur le chlorure de calcium et deviennent blancs. Ils perdent 10 équivalents d'eau à 100 degrés et les 2 autres entre 160 et 165 degrés. Quand on les chauffe, ils fondent rapidement dans leur eau de cristallisation et forment alors une masse jaune sale qui se dissout lentement dans l'eau. Quand on les chauffe fortement, ils dégagent du chlore (von Hauer).

SULFATE DOUBLE DE NICKEL ET DE ZINC.

1° Le zinc se dissout dans une solution acide de sulfate de nickel, et la solution laisse déposer des cristaux vert pâle aigus, qui ont l'apparence des cristaux rhombiques de sulfate de nickel. Ils ont une saveur astringente et métallique. Ils passent à l'état de poudre blanche en s'effleurissant et se dissolvent dans 3 ou 4 parties d'eau froide (Tupputi) ;

2° Le mélange à proportions équivalentes de sulfate de nickel et de sulfate de zinc donne, par cristallisation lente, de beaux prismes clinorhombiques vert émeraude, transparents, qui s'effleurissent quand on les chauffe lentement et fondent rapidement dans leur eau de cristallisation; celle-ci évaporée il reste une poudre verte (Is. Pierre).

FLUORURE DOUBLE D'ÉTAIN ET DE NICKEL.

$NiFl,SnF^2 + 6HO.$

Prismes hexagonaux surmontés d'un rhomboèdre dont l'angle est de 127°30'. Les faces des prismes sont les plus développées (Marignac).

FLUORURE DOUBLE DE NICKEL ET DE TITANE OU FLUOTITANATE DE NICKEL.

Cristaux verts qui se préparent en dissolvant simultanément de l'acide titanique et du protoxyde de nickel dans l'acide fluorhydrique. Ils sont facilement solubles dans l'eau (Weber).

FLUORURE DOUBLE DE NICKEL ET DE SILICIUM OU FLUOSILICATE DE NICKEL.

$$NiFl.SiFl^2 + 6HO.$$

Prismes hexagonaux rhomboédriques verts à six pans, qui se forment quand on dissout le carbonate de nickel dans l'acide fluosilicique et qu'on évapore la dissolution (Berzélius).

On observe sur ces cristaux les faces e^2 qui sont les plus développées, puis les faces p, a^1 et e^1. Angles : $p\,p = {}^*127°34'$; $p\,e^2 = 116°13'$; $e^1\,e^1 = 97°10$; $e^2\,e^1 = 131°23'$; $a^1\,p = 149°14'$; $a^1\,e^1 = 130$ degrés. Les angles observés ne diffèrent pas de plus de 8 degrés des angles calculés (Marignac).

Leur densité $= 2{,}109$ (Topsöe). Ils sont suffisamment solubles dans l'eau et se décomposent au rouge en laissant un résidu de 31,93 pour 100 de fluorure de nickel.

FLUORURE DOUBLE DE NICKEL ET D'ARGENT.

Aiguilles vertes mélangées de rhomboèdres microscopiques (Clarke).

CHLORURE DOUBLE DE NICKEL ET D'ÉTAIN.

$$NiCl.SnCl^4 + 6HO.$$

Très beaux cristaux rhomboèdriques verts, qui se forment par le refroidissement lent d'un mélange des solutions d'étain et de chlorure de nickel. Angle du rhomboèdre $= 128°17'$.

La densité de ces cristaux est 2,298. Ils sont très déliquescents.

SULFATES POLYBASIQUES.

Vohl a préparé un certain nombre de sulfates polybasiques bien cristallisés, en additionnant les solutions de sulfates de nickel, d'un sulfate alcalin (sulfate de potasse ou d'ammoniaque) et d'un sulfate métallique (sulfates de zinc, manganèse, cuivre, fer, cobalt).

MÉTALLURGIE DU NICKEL

APERÇU HISTORIQUE.

Les Chinois ont utilisé le nickel, ainsi qu'il a déjà été dit, sous forme d'un alliage, appelé *pacfong* ou *pacfoud*, bien avant que ce métal fût découvert en Europe. Angström, à la fin du siècle dernier, analysa le pacfong et reconnut qu'il était composé de cuivre, de zinc et de nickel, en proportions variables, car, suivant l'usage auquel ils le destinaient, les Chinois avaient soin de lui donner des qualités différentes. Ils l'employaient principalement à faire des bijoux.

Vers 1840, on chercha à imiter, en Europé, cet alliage remarquable par son éclat, sa dureté et sa blancheur, comparables à celles de l'argent; on se mit donc à fabriquer en Allemagne, puis en France, un alliage similaire auquel on donna le nom de *maillechort*. On pouvait, du reste, utiliser pour cela des mélanges du cuivre et de nickel.

Mais à partir de 1869, l'industrie du nickel entra dans une voie nouvelle; le nickel pur de métaux étrangers fut employé pour divers usages: tel que pour le dépôt galvanoplastique sur objets en métal ou nickelage, la fabrication en nickel massif d'appareils ou d'instruments qu'on fabriquait autrefois en cuivre et en acier; et plus récemment encore, la fabrication de la monnaie de nickel, destinée à remplacer la monnaie de bronze (billon de nickel, pièces de 5, 10 et 20 centimes, en Belgique et en Suisse).

Toutes ces applications ont ainsi donné à ce métal une très grande importance.

Tant que les usages en ont été restreints, on s'est contenté de l'extraire de l'arséniure dans lequel Cronstedt l'avait découvert, le *kupfernickel* ou *nikéline;* mais ce minerai ne suffisant plus au besoin de l'extraction, on a traité les *speiss de cobalt* dont la composition se rapproche assez de celle d'un arséniure de cobalt, ainsi que le montre l'analyse d'un échantillon de l'Erzgebirge faite par Wagner. Ce speiss contenait:

Nickel	48,20	pour 100.
Cobalt	1,63	—
Bismuth	2,44	—
Fer	0,65	—
Cuivre	1,93	—
Arsenic	42,08	—
Soufre	3,07	—

On peut donc soumettre les speiss au même traitement que le kupfernickel.

On a également extrait le nickel de la pyrite, de la pyrite magnétique nickélifère, de la pyrite cuivreuse, et d'un certain nombre de minerais de cuivre auxquels se trouvent mélangés des minerais de nickel, ce qui se présente au

Piémont, en particulier. En Angleterre, on a songé à extraire le nickel des oxydes de manganèse résultant de la préparation du chlore.

Ce sont aujourd'hui les mines de la Nouvelle-Calédonie qui fournissent au commerce la plus grande partie du nickel, grâce à l'abondance, à la pureté du minerai et à la facilité de son traitement.

Nous allons exposer successivement les différents procédés d'extraction du nickel, savoir :

1° Extraction du nickel des kupfernickels et des speiss ;

2° Extraction des minerais cuivreux ;

3° Extraction des silicates nickélomagnésiens provenant des gisements néo-calédoniens.

EXTRACTION DU NICKEL DES KUPFERNICKELS ET DES SPEISS.

1° *Grillage.*

La première opération à laquelle on soumet les kupfernickels et les speiss est l'oxydation par grillage. Une partie de l'arsenic passe ainsi à l'état d'acide arsénieux, très volatil à la température où le minerai est alors porté, tandis qu'une quantité équivalente du nickel est transformée en oxyde.

Le grillage doit être conduit d'abord avec ménagement, puis devenir plus énergique. Il n'y a pas lieu toutefois, dans le but de volatiliser une plus grande portion de l'arsenic, de répéter le grillage et de fondre le minerai avec la poussière de charbon, ainsi que cela se pratique avec le minerai cuprifère, ou même de le chauffer au rouge avec du soufre pour volatiliser du sulfure d'arsenic. Ces opérations agglomèrent trop la matière et la rendre difficile à traiter ensuite par les procédés de la voie humide. Les essais, entrepris par Gersdorff pour la première méthode et par H. Rose pour la seconde, ont échoué. Cependant la fusion du minerai avec le nitrate de soude et la soude ont donné à Patera de meilleurs résultats, et paraissent applicables aux speiss, aussi bien qu'aux mattes cuivreuses (Wagner).

2° *Séparation de l'arsenic et du fer.*

On a proposé un grand nombre de procédés pour cette séparation ; on peut les grouper comme il suit :

a. *Séparation de l'arsenic à l'état de sulfure.* — On dissout le minerai dans l'acide nitrique et on précipite de la solution acide l'arsenic ainsi que le cuivre, le bismuth et l'antimoine par l'hydrogène sulfuré (Laugier).

Wöhler fait fondre la matière avec 3 parties de carbonate de potasse et 3 parties de soufre, de manière à former du sulfure d'arsenic et un sulfure

alcalin qui passent en dissolution dans l'eau tiède, et du sulfure de nickel, que l'on dissout dans un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique.

Par cette méthode, on ne sépare pas le fer du nickel.

Pour séparer le fer, il faut le faire passer au maximum, et on le précipite par un lait de chaux, ou l'on utilise la présence de l'arsenic et la formation de l'arséniate de sesquioxyde de fer qui est insoluble, particulièrement en présence d'un carbonate alcalin.

b. *Élimination du fer par le carbonate de chaux.* — On fond le min rai avec 5 pour 100 de nitrate de soude et 10 pour 100 de chaux sodée et on reprend par l'eau tiède (Wagner).

Une méthode analogue a été appliquée à Birmingham : on fond le minerai avec un peu de craie et de spath fluor dans un four à flamme, on obtient ainsi une scorie et un régule. On pulvérise ce dernier et on le grille pendant 12 heures dans un four à réverbère, jusqu'à ce que l'arsenic soit complètement volatilisé. On le dissout après cela dans l'acide sulfurique, on fait passer le fer au maximum avec le chlorure de chaux, puis on le précipite au moyen d'un lait de chaux, le nickel est précipité au moyen d'hydrogène sulfuré (Louyet).

c. *Précipitation de l'arsenic et du fer sous forme d'arséniate de sesquioxyde de fer.* — La dissolution s'effectue dans l'eau régale contenant un excès d'acide nitrique, après addition d'une quantité suffisante de fer pour former de l'arséniate de sesquioxyde de fer. Elle est évaporée à siccité et la masse est traitée par l'eau ; une grande partie de l'arséniate de fer demeure insoluble. On ajoute ensuite à la solution filtrée du carbonate de soude, jusqu'à ce que le résidu commence à devenir vert. De la sorte, tout l'arséniate de fer et une petite quantité du cuivre sont précipités ; le reste du cuivre est précipité par l'hydrogène sulfuré (Berthier).

Proust a proposé une méthode analogue. Il opère la dissolution dans l'acide sulfurique étendu, puis il précipite, par le carbonate de potasse, l'arséniate de sesquioxyde de fer, le reste de l'arsenic, le cuivre et le bismuth par l'hydrogène sulfuré. La solution filtrée renferme du sulfate double de nickel et de potasse.

Erdmann humecte le minerai d'acide sulfurique de manière à faire une bouillie, puis il chauffe modèrement et progressivement jusqu'au rouge pour décomposer les sulfates ; il traite ensuite par l'eau chaude, puis par le sulfate de potasse, et chauffe au rouge modéré pour rendre insoluble l'arséniate de fer, il dissout dans l'eau le sulfate double de nickel et de potasse.

Pour les minerais argentifères de Joachimsthal qui contiennent de 5 à 10 pour 100 de nickel et de cobalt, Patera a appliqué une méthode analogue. Il dissout le nickel et le cobalt dans l'acide sulfurique à une température de 40 degrés environ, puis le résidu qui contient de l'argent, du nickel et du cobalt, dans l'acide nitrique ; il précipite ensuite l'argent par le sel marin, et il ajoute à la solution filtrée du chlorure de fer et du carbonate de chaux pour précipiter le peroxyde de fer libre et l'arséniate de peroxyde.

EXTRACTION DU NICKEL DES MINERAIS CUIVREUX ET ARGENTIFÈRES.

Quand ces minerais ne contiennent pas d'argent, on les grille à basse température, puis on les fond avec du sable, un alcali et du spath fluor. Ce traitement repose sur ce fait que le cobalt s'oxyde plus facilement que le nickel ; quand le grillage est bien conduit, c'est-à-dire d'antant plus avancé que la teneur en cobalt est plus grande, ce métal passe presque entièrement dans la scorie avec une faible proportion de nickel, tandis que la matte qui se produit contient plus de la moitié de son poids de nickel, avec un peu de cobalt, de soufre, d'antimoine, de cuivre, et 40 pour 100 d'arsenic. Elle a donc la composition du speiss et peut être traitée par un des procédés qui viennent d'être décrits.

Minerais argentifères.

On enlève d'abord l'argent en ajoutant de la litharge au lit de fusion des minerais grillés. Le plomb d'œuvre constitue une matte argentifère que l'on soumet plusieurs fois au même traitement, jusqu'à ce qu'on arrive à un speiss à peine argentifère. Le speiss qu'on obtient de la sorte contient du plomb.

Quand on veut préparer le nickel pour un alliage, on peut faire subir au minerai un traitement uniquement basé sur la voie sèche; dans ce cas, on n'élimine pas le cuivre.

On grille d'abord le minerai dans un four coulant, puis on le fond dans un four assez peu élevé pour ne pas réduire l'oxyde de fer. La matte poreuse qui se forme contient tout le cuivre et le nickel. On la bocarde et on la grille dans un four à réverbère, puis on la fond. Elle contient alors de 34 à 50 pour 100 de cuivre et de 27 à 33 pour 100 de nickel. On la raffine dans un petit foyer chauffé au coke et garni intérieurement de matières siliceuses. La matte fondue tombe en gouttelettes sous le vent de la tuyère ; les oxydes qui n'ont pas été réduits par le coke forment une scorie avec la silice avant d'arriver au fond du creuset. On obtient ainsi une matte blanche qui ne renferme que 0,5 pour 100 de fer. On la grille de nouveau et on la réduit dans un four à manche. L'alliage de cuivre et de nickel qu'elle fournit est gris d'acier ou blanc d'argent.

On perd ainsi une certaine quantité de nickel qui passe dans la scorie.

EXTRACTION DU NICKEL DES SILICATES NICKÉLO-MAGNÉSIENS DE LA NOUVELLE-CALÉDONIE.

Le minerai calédonien est constitué par une roche tendre, de formation aqueuse, qui fournit un métal absolument exempt de cobalt, de soufre et d'arsenic. On ne trouve le fer que dans quelques veines ou nodules isolés, à l'état adventif, mais non combiné ; quelques nodules renferment aussi du cobalt.

Cette roche possède une teneur en nickel très variable, comme le montrent les analyses suivantes :

	Liversidge.	Garnier.	Typke.	
	—	—		
Silice et gangue........	47,28	38,0	55,9	66,97
Magnésie..............	21,59	15,0	0,18	traces
Oxyde de nickel........	23,96	18,0	35,56	indét.
Alumine et oxyde de fer..	1,55	7,0	0,83	0,18
Eau...................	5,21	22,0	7,51	»
Chaux.................	traces	»	traces	»
	99,59	100,0	99,98	»

On peut classer le minerai en trois catégories :

1° Un hydrosilicate vert-émeraude, compacte et dur contenant 18 à 20 pour 100 de nickel et 5 pour 100 d'eau ;

2° Un hydrosilicate vert jaunâtre plus friable contenant 12 à 15 pour 100 de nickel ;

3° Un hydrosilicate blanc bleuâtre très friable, ne contenant que 6 à 8 pour 100 de nickel.

Ces minerais sont ordinairement expédiés en France après avoir été mélangés ; ils donnent ainsi à l'analyse la composition moyenne suivante :

Eau........................	22	pour 100.
Silice........................	38	
Oxyde de fer..................	7	
Oxyde de nickel..............	18	
Magnésie....................	15	
	100	

On les traite soit par la voie sèche, soit par la voie humide, ou même par un procédé mixte.

Les premiers brevets relatifs aux procédés d'extraction du nickel sont ceux de M. Garnier (n° 111.532, 15 février 1876), de MM. Christofle et Bouilhet (n° 111.591, 22 février 1876; n° 112.182, 1er avril 1876, et n° 112.379, 11 et avril et 10 mai 1876).

Procédé Garnier ; fonte de nickel. — La réduction du minerai est opérée par voie sèche dans un four à manche ; mais la silice des silicates donne un laitier très fusible, qui coule entraînant avec lui le métal ; il est donc nécessaire de réunir d'abord celui-ci dans une *fonte* de nickel. On suit pour cela un procédé dont le principe a déjà été indiqué au sujet des minerais cuprifères : on mélange le minerai pulvérisé avec un fondant composé de cryolithe, de manganèse, etc., et du poussier de charbon. On agglomère le mélange avec du goudron et le façonne ainsi en briquettes. Ces briquettes, réduites dans un haut fourneau, donnent une fonte grenaillée qu'on sépare par lévigation ou à l'aide d'un aimant et que l'on fond de nouveau dans un creuset brasqué.

Le plus grave inconvénient de cette méthode résulte de la présence du fer. Ce métal présentant pour le charbon une plus grande affinité que le nickel, empê-

che ainsi la fonte de nickel de se former. Il faut donc conduire l'opération de telle sorte que le fer reste toujours à l'état d'oxyde. Pour une raison analogue, la présence du soufre des sulfures ou des sulfates n'est pas moins désavantageuse que celle du fer, car il se combine également au carbone et se volatilise sous forme de sulfure de carbone.

Pour dégager le nickel de sa fonte, on emploie les mêmes procédés que pour la fonte de fer :

1° Par cémentation dans l'oxyde de fer en poudre ;
2° Par puddlage ;
3° Par grillage en four à réverbère.

Procédés Christofle et Bouilhet. — MM. Christofle et Bouilhet ont soin de faire disparaître le principal inconvénient de la méthode précédente, en éliminant le fer dès le début. Dans la réduction du minerai par voie sèche, ce métal reste associé au nickel réduit, et on ne peut le séparer ensuite par un procédé pratique, soit le puddlage, soit la scorification, sans une perte considérable de nickel. Ils éliminent le fer par voie humide.

Pour cela, le minerai est bocardé et soumis à une lévigation qui entraîne des boues ferrigineuses très pauvres en nickel. On trie ensuite mécaniquement les fragments de minerai de nickel riches, faciles à distinguer, et on les traite par l'acide chlorhydrique. L'action de cet acide se porte d'abord sur le silicate et l'oxyde de fer. Cette attaque continue jusqu'au moment où l'on voit le silicate double de nickel et de magnésie apparaître avec sa belle couleur verte; on décante alors l'acide, on lave le minerai à l'eau et on le sèche.

Il est ensuite réduit dans un creuset ou dans un four à réverbère au moyen du charbon de bois et d'un fondant composé de :

Silice....................	68	parties.
Chaux....................	15	—
Soude....................	12	—
Magnésie..................	3	—
Oxyde de fer.............	2	—

Les solutions chlorhydriques sont réunies aux boues ferrugineuses, et le tout est traité comme il suit :

On commence par faire passer à l'état de peroxyde le fer qui se trouve dans la solution chlorhydrique, en employant pour cela, soit l'acide azotique, soit le chlorure de chaux, qui ne précipite pas le nickel en présence de l'acide chlorhydrique libre. On opère ensuite la concentration, de manière à amener la solution à contenir 20 pour 100 de nickel, et on y ajoute 50 à 60 grammes d'acide oxalique par litre. Le nickel se précipite sous forme d'oxalate. Ce dernier sel, soumis à la fusion avec de la chaux dans un creuset brasqué, laisse le nickel pur. Pour le décarburer, on emploie soit l'oxyde de nickel, soit l'oxyde de zinc. Dans ce dernier cas, le zinc réduit se volatilise.

Au lieu d'employer l'acide oxalique, on peut précipiter l'oxyde de fer et l'alumine par le carbonate de chaux (craie), l'acide sulfurique, qui pourrait se

trouver, par le chlorure de baryum, et le nickel à l'état de sesquioxyde par le chlorure de chaux, en présence d'un excès de chaux.

Le métal obtenu par ces procédés est de très bonne qualité. On peut le marteler sans le briser, avantage que ne présentent pas certains produits étrangers. Il contient 98 pour 100 de nickel pur, comme le démontrent les analyses de M. Riche, communiquées par MM. Christofle et Bouilhet :

	I.		II.
Nickel..........	97,75	Nickel..........	98,0
Silicium.........	0,54	Cuivre..........	0,50
Charbon.........	1,25	Silicium.........	0,13
Manganèse.......	0,36	Fer............	1,60
	99,90		100,23

L'analyse I est celle d'un échantillon de nickel obtenu par voie humide et fondu, l'analyse II d'un échantillon obtenu par voie mixte et fondu.

Procédé Mason et Parkes (brevet français, n° 112,661). — Le procédé suivant consiste à transformer les minerais silicatés de la Nouvelle-Calédonie en minerais sulfurés et arsenicaux, auxquels on applique des procédés analogues à ceux qui ont été précédemment exposés. On ajoute pour cela aux minerais du soufre natif, des sulfures alcalins ou alcalino-terreux, des charrées de soude, de la pyrite et du mispickel, ou plus simplement encore on les mélange avec les minerais européens.

Mason et Parkes obtiennent du sulfure de nickel en fondant le minerai avec du soufre ou un mélange de sulfate calcique et de charbon; ce sulfure est ensuite grillé et traité par voie sèche ou par voie humide.

Hessel calcine le minerai silicaté avec de la charrée de soude. Il obtient ainsi une matte qu'il additionne de quartz et grille de nouveau au four à réverbère pour l'enrichir. A la fin du grillage, on ajoute du chlorure de sodium, qui transforme le nickel en chlorure soluble que l'on enlève par un lessivage de la matte. Le résidu non transformé en chlorure est de nouveau passé au four à réverbère de la même façon.

Procédé Rousseau (brevet n° 112,735). — On élimine d'abord le fer de la solution chlorhydrique, puis on précipite l'oxyde de nickel par la magnésie. La calcination du chlorure de magnésium régénère la magnésie nécessaire pour une nouvelle opération.

Procédé Kamienski (brevet n° 113,903). — Le nickel est précipité par le carbonate de soude et soumis à la calcination dans un creuset. Cette opération le donne sous forme d'éponge.

Dans ce procédé, on précipite d'abord partiellement le nickel, puis, par une nouvelle addition de carbonate, on précipite du carbonate de magnésie contenant un peu de nickel. C'est ce carbonate de magnésie qui est utilisé pour précipiter le peroxyde de fer dans une nouvelle opération.

Procédé de Bendorf (brevet n° 28,989, du 15 janvier 1884). — A Bendorf, dans la Basse-Autriche, pour obtenir le nickel à l'état de métal ductile, on réduit à une température modérée de l'oxyde de nickel ; on imprègne la masse d'une solution de manganate ou de permanganate de potasse ou de soude à 4 pour 100, puis on dessèche et l'on fond au creuset. Le manganate rend inoffensifs les gaz carbonés, et le métal obtenu est compact et malléable.

FUSION DU NICKEL MÉTALLIQUE.

Winkler a fait connaître un procédé qui s'applique également bien au nickel et au cobalt, et qui permet d'opérer rapidement la fusion de ce métal et d'éviter les difficultés que présente la coulée. Ces difficultés tiennent non seulement au peu de fusibilité du métal, mais aussi à la propriété qu'il possède d'absorber les gaz, qu'il abandonne en rochant pendant sa solidification. Il est donc nécessaire, pour que l'opération réussisse, d'arriver à une température assez élevée, d'éviter la présence du silicium et du charbon, et de couler le métal à l'abri de l'oxygène de l'air.

L'oxyde de nickel est d'abord réduit avec de la fécule, à laquelle il est intimément mélangé. Le métal noir pulvérulent qui provient de cette réduction contient plus ou moins de carbone. On l'affine en l'introduisant dans le creuset à fusion, avec de l'oxyde de nickel capable de fournir l'oxygène nécessaire pour brûler le charbon. Il faut opérer sur 5 ou 6 kilogrammes, au moins, à la fois. Le métal fondu, on le coule dans un moule de sable sec ou d'argile calcinée et, pour le garantir de l'accès de l'oxygène de l'air, on place à l'ouverture du creuset une forte mèche imprégnée de pétrole qui s'enflamme et protège ainsi le métal.

Voici les précautions à prendre pour la fusion : le creuset qui reçoit le métal est en porcelaine, il est maintenu dans un creuset de Hesse au moyen d'une couche de magnésie, et le creuset de Hesse est lui-même recouvert d'un creuset de plombagine brasqué à l'argile réfractaire. Le tout est placé dans un fourneau en terre réfractaire, alimenté par une soufflerie fournissant 7 ou 8 mètres cubes d'air par minute.

L'addition de 1/2 pour 100 de phosphore facilite la coulée du métal.

Cette opération ne s'opère pas d'ordinaire sur de grandes masses de nickel, car ce métal, étant employé pour le dépôt galvanoplastique, n'est employé dans les bains que sous forme de plaques de dimensions modérées.

FONTE DE NICKEL.

La fonte de nickel est tenace, malléable, susceptible d'être polie. Elle est homogène et ne présente pas d'ampoules à sa surface. Contrairement à la fonte de fer, elle ne durcit pas par la trempe, et elle présente la même ductibilité et la même douceur que le nickel lui-même (Garnier, Boussingault).

Quand elle est obtenue par la fusion du nickel en grenailles entre des couches

de charbon, elle a pour densité 8,04 et renferme 2 pour 100 de carbone à l'état de graphite et des traces de silicium. Elle est assez magnétique et malléable.

Quand la réduction de l'oxyde par le charbon a lieu en présence de la silice, la proportion du carbone contenu dans la fonte formée semble s'accroître. Dans ces conditions, on obtient une fonte blanche, non magnétique, d'une densité de 7,73, qui renferme 9 à 9,5 pour 100 de carbone et 6 de silicium (Gard).

ADDITION AU NICKEL DE PETITES QUANTITÉS DE PHOSPHORE, DE MAGNÉSIUM, DE FERROMANGANÈSE, etc.

Une petite quantité de phosphore donne au nickel de la fusibilité, une proportion de 1/2 pour 100 suffit pour cela.

Le magnésium, grâce à la propriété qu'il possède de décomposer l'oxyde de carbone et l'acide carbonique, modifie non moins heureusement les propriétés du nickel. Ce métal est, en effet, fréquemment poreux, cristallin et fragile. On attribue ces défauts à la présence de l'oxyde de carbone et de l'acide carbonique. Fleitmann, en partant de cette idée, a ajouté 0,008 de magnésium au nickel, et il a constaté qu'il devient malléable, même à froid, et acquiert la ténacité de l'acier.

L'addition de magnésium se fait au moment de la fusion sous une couche de charbon, mais il faut opérer avec précaution, car elle peut provoquer de fortes explosions; on a donc soin, pour éviter cet inconvénient, de ménager dans le creuset une ouverture spéciale (Fleitmann).

L'addition du manganèse ou de ferromanganèse, en proportion de 2 à 5 pour 100, donne aussi au nickel plus de malléabilité (Wiggin).

Voir précédemment la composition des alliages usuels. (*Alliages de cuivre et de nickel*).

APPLICATIONS ET USAGES DU NICKEL.

NICKÉLISATION.

Ce sont les travaux de Becquerel, Boettger et Jacobi qui ont fourni les premières indications relatives au dépôt galvanoplastique du nickel ou *nickélisation*. En 1841, Ruolz avait fait breveter un procédé qui fut mis à exécution dans l'usine Christofle et Cie, mais il ne donna pas les résultats cherchés, et le nickelage ne prit d'extension qu'en 1869, époque à laquelle I. Adam fit connaître en Amérique un nouveau procédé. Ce procédé se propagea bientôt en France, où il eut plein succès.

On emploie pour former le bain galvanique une solution concentrée de sulfate double de nickel et d'ammoniaque. Il est essentiel que cette solution soit et reste parfaitement neutre. Elle est maintenue en cet état par l'anode formée

d'une plaque de nickel pur, qui se dissout à mesure que le dépôt de nickel a lieu sur l'objet placé au pôle négatif.

La température du bain doit rester constante pendant toute l'opération, car si elle baisse, il se produit une action secondaire qui détermine le dépôt du nickel sur la plaque de nickel ; le dépôt ainsi formé est cristallin.

L'emploi d'un courant trop intense donne lieu à deux inconvénients : 1° les dépôts ont une grande tendance à se déchirer, par suite d'un contraction excessive que le métal éprouve en se déposant ; 2° le nickel électrolytique obtenu avec des courants un peu trop intenses absorbe jusqu'à deux cents fois son volume d'hydrogène (1), et subit ainsi une transformation qui lui enlève sa cohérence. Cette absorption semble être une véritable combinaison chimique, elle est accompagnée d'un dégagement de chaleur considérable. La contraction subie par le dépôt croît alors en même temps qu'il devient plus aigre, et cela rend les déchirures inévitables.

Le fer ne peut être nickélisé directement, car ses sels ont une tendance extrême à se peroxyder. Or, le nickel métallique réduit à son tour les sels de peroxyde de fer en s'oxydant ; par suite de cette action, les dépôts de nickel réussissent mal, et au lieu de déposer directement ce métal sur le fer, il faut avoir soin de recouvrir d'abord ce dernier d'une couche de cuivre.

Composition des bains. — L'addition d'acide citrique ou d'acide tartrique au bain a été conseillée par plusieurs auteurs. Plazanet recommande le bain suivant :

	gr.
Sulfate de nickel............	87,5
Sulfate d'ammonium.........	20,0
Acide citrique..............	17,5
Eau.......................	2 litres.

Keith ajoute 1 litre d'une solution aqueuse de tartrate d'ammoniaque à 20 litres d'une solution de sulfate de nickel et d'ammoniaque marquant 7 degrés Baumé.

Martin et Delamotte (brevet n° 94,358) dissolvent à saturation du carbonate ou de l'oxyde de nickel dans une solution chaude renfermant :

	kg.
Acide citrique......................	1,250
Chlorhydrate ou sulfate d'ammoniaque..	0,500
Azotate d'ammoniaque................	0,500
Eau................................	15 litres,

On ajoute ensuite $2^{k},500$ d'ammoniaque et on étend à 25 litres. Ce bain refroidi marque 10 degrés Baumé et renferme environ 50 grammes de nickel par litre ; on y ajoute encore à froid 500 grammes de carbonate d'ammoniaque. Le dépôt galvanique se fait à la température de 50 degrés. La présence de la

(1) Voy. les expériences de M. Raoult, *Compt. rend. de l'Académie des sciences*, t. LXIX, p. 826. Ces expériences ont été analysées dans ce volume au sujet de l'*occlusion du nickel*.

potasse et de la soude, qui dans d'autre bains doit être évitée, parce qu'elle occasionne des déchirures, est ici plus utile que nuisible.

Depôt d'alliage de fer et de nickel. — Pour obtenir ce dépôt, Fearn place au pôle positif une plaque de fer associée à une plaque de nickel. Pour faire varier les proportions de l'alliage, il suffit de faire varier les surfaces respectives des plaques (brevet n° 92,825).

PROCÉDÉ DE STOLBA, DÉPOT DU NICKEL SUR LE FER PAR RÉDUCTION.

On peut déposer une couche de nickel sur le fer sans avoir recours à la pile, en plongeant les objets bien décapés dans un bain renfermant de 5 à 10 pour 100 de chlorure de zinc, auquel on ajoute du sulfate de nickel jusqu'à forte coloration verte. Après une heure environ d'ébullition, le fer est recouvert d'une couche mince, mais adhérente de nickel qui n'augmente pas quand on prolonge l'ébullition. Les objets sont ensuite lavés avec de l'eau tenant en suspension un peu de craie. Le dépôt possède à peu près le même aspect que l'acier (Stolba).

ACTION PHYSIOLOGIQUE DU NICKEL.

D'après M. Riche, le nickel exercerait une action presque nulle sur l'économie animale. Ce savant a pu faire prendre à un chien du tartrate et de l'acétate de nickel, à la dose de 2 grammes par jour, sans provoquer d'autres troubles qu'un peu de diarrhée, qui cessait dès que la substance n'était plus administrée. La dose de 1 gramme n'a produit sur cet animal aucun effet, et il a pu prendre, en cent soixante jours, jusqu'à 21 grammes de nickel, sans que rien d'anormal n'ait été constaté dans l'état de sa santé.

Ces faits montrent qu'on peut se servir d'ustensiles de ménage en nickel, ce qui avait été autrefois considéré comme dangereux.

ANALYSE DES SELS DE NICKEL.

On obtient les sels de nickel, soit en dissolvant le métal dans les acides concentrés, ou l'oxyde hydraté ou le carbonate dans les acides étendus, soit par double décomposition. A l'état anhydre, ces sels sont ordinairement jaunes, hydratés, ils sont vert-émeraude ou vert-pomme, pourvu que l'acide qu'ils contiennent ne leur communique pas une autre couleur. Ils possèdent une saveur douceâtre et métallique ; quand ils sont solubles, cette saveur est moins prononcée; quand ils ne le sont pas, les dissolutions complètement saturées rougissent faiblement le papier de tournesol.

Le protoxyde de nickel se dissout dans une dissolution bouillante de chlorhydrate d'ammoniaque, et met ainsi en liberté une partie de l'ammoniaque (Demarçay).

Le zinc en lames précipite les dissolutions acides en donnant un dégagement d'hydrogène et des flocons verts qui forment un sel double de zinc et de nickel (Tupputi). Quand on emploie, comme l'a fait A. Becquerel, un excès de zinc en poudre, on réduit complètement le chlorure et le sulfate de nickel, de l'hydrogène se dégage, tandis que le nickel se dépose sous la forme d'une poudre noire magnétique.

Le cadmium, l'étain réduisent également les sels de nickel, à l'exception du nitrate, en faisant apparaître des flocons vert sale (Fischer).

ACTION DES RÉACTIFS.

Le nickel forme avec le cobalt un groupe analytique spécial, à côté du fer, du manganèse et du zinc. Les sels de ces deux métaux ont, du reste, un grand nombre de caractères communs et de réactions analogues, ce qui en rend la séparation difficile..

En liqueur alcaline, la *potasse* et la *soude* précipitent le nickel sous forme de flocons verts d'hydrate de protoxyde. Ce précipité est insoluble dans un excès d'alcali, mais il se dissout dans le carbonate d'ammoniaque à froid, et dans le chlorhydrate à l'ébullition. La dissolution possède une couleur bleu verdâtre, ce qui peut la faire confondre avec les solutions des sels de cuivre ou de cobalt; mais par addition de potasse ou de soude elle donne de nouveau des flocons d'hydrate vert. Cet hydrate s'oxyde facilement sous l'influence de l'hypochlorite de soude et passent au maximum.

L'*ammoniaque* produit un léger précipité vert, incomplet, et qui se dissout dans un excès d'ammoniaque en produisant une coloration bleue, due à la formation d'*oxyde de nickel ammoniacal*. La présence des sels ammoniacaux empêche complètement la précipitation ; on conçoit, par suite, qu'on ne peut obtenir de précipité par l'ammoniaque, en partant d'une solution acide, mais on

en obtient au moyen de la potasse ou de soude; ces alcalis précipitent en vert les dissolutions bleues, et quand celles-ci contiennent du cobalt, elles restent rouges après la précipitation.

Il faut, autant que possible, éviter d'employer un grand excès de sel ammoniac, lorsqu'on a du nickel à précipiter, sans quoi, une grande quantité d'alcali est nécessaire, et il arrive même qu'on ne peut parvenir à obtenir de précipité par ces réactifs. Certaines substances organiques, les alcools, le sucre, etc., produisent le même effet, et on ne réussit alors à précipiter le nickel qu'au moyen du sulfure d'ammonium.

L'*éthylamine*, base organique, précipite l'oxyde de nickel sans le redissoudre.

Les *carbonates alcalins* précipitent les sels de nickel de la même façon que les alcalis caustiques; les flocons verts obtenus sont à peu près insolubles dans un excès de réactif, mais ils se dissolvent dans le carbonate d'ammoniaque en formant une liqueur bleue (Gibbs).

Le *carbonate d'ammoniaque* produit un précipité soluble dans un excès de précipitant; la solution possède une couleur verdâtre.

Le *bicarbonate de soude* et le *bicarbonate d'ammoniaque* dissolvent le carbonate de nickel précipité, et donnent ainsi des liqueurs qui peuvent cristalliser sous l'influence d'un froid intense (H. Deville).

A la température ordinaire, les *carbonates alcalino-terreux : carbonate de baryte*, de *strontiane*, de *chaux* ou de *magnésie*, ne précipitent pas les sels de nickel ; le carbonate de baryte cependant peut les précipiter à la longue, mais incomplètement (H. Rose). A la température d'ébullition, il les précipite entièrement (Demarçay). D'après Fuchs, le carbonate de chaux ne les précipiterait aucunement, même à la température d'ébullition. Le sulfate de nickel est précipité même à froid par le carbonate de baryte, et le précipité n'est pas simplement formé de sulfate de baryte, mais il contient aussi du nickel.

Les *oxydes hydratés*, de *cobalt*, de *plomb*, d'*étain au minimum*, de *mercure* précipitent le chlorure et le nitrate de nickel à la température d'ébullition (Demarçay). Les *sulfures de manganèse et de cobalt* déterminent un déplacement analogue.

Les sels de nickel, même après avoir subi l'action des agents de peroxydation, ne sont pas précipités par l'*acétate de soude*.

L'*hydrogène sulfuré* ne précipite pas d'abord les sels de nickel à acides minéraux en solution acide ou neutre; il forme, à la longue, dans une solution neutre, un léger précipité que la moindre trace d'acide libre fait disparaître. Il n'en est pas ainsi d'une dissolution d'acétate de nickel, quand celle-ci contient de l'acide acétique libre, de manière à être nettement acide au papier de tournesol, elle ne précipite pas ou peu, mais si on neutralise cet acide, tout le nickel se précipite à l'état de sulfure noir. Baubigny a fait une étude détaillée de l'action de l'hydrogène sulfuré sur les sels de nickel (Voy. SULFURES).

Les *sulfures alcalins* forment dans les dissolutions neutres un précipité de *sulfure de nickel hydraté noir*. La précipitation ne s'effectue pas entièrement tout d'abord, le sulfure de nickel étant légèrement soluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque, la dissolution séparée du précipité passe trouble au travers du

filtre et colorée en brun. Ce phénomène permet, jusqu'à un certain point, de reconnaître les sels de nickel. D'après Frésénius, la présence de l'ammoniaque libre augmente cet inconvénient, tandis que le chlorhydrate d'ammoniaque et surtout l'acétate favorisent beaucoup la précipitation. Wackenroder avait constaté, du reste, avant lui, que l'addition à la liqueur d'un peu d'acide acétique ou d'acide chlorhydrique étendu déterminent la séparation complète du sulfure dissous.

La solution de *sulfhydrate de potassium* a pour propriété de réduire le sulfate ou le chlorure de nickel; quand on introduit dans une telle solution un cristal de ces sels, on obtient un squelette de nickel métallique (Myers).

Le *sulfhydrate d'ammoniaque* dissout, au contraire, le nickel, en donnant une solution d'un brun noir foncé (Privoznik).

Ce qui caractérise le sulfure de nickel, aussi bien que celui de cobalt, c'est leur insolubilité dans l'acide acétique et dans l'acide chlorhydrique étendu. Cette propriété permet de distinguer ces sulfures des sulfures de fer, de manganèse et de zinc qui prennent naissance dans les mêmes conditions. En outre, le sulfure de nickel résiste mieux que le sulfure de fer à l'action oxydante de l'air (H. Rose). Le sulfure de manganèse et le sulfure de cobalt précipitent le sulfure de nickel (Anthon) et, en présence du sulfure de cobalt, la précipitation du nickel par le sulfure d'ammonium est complète.

On peut aussi obtenir la précipitation du sulfure de nickel par l'*hyposulfite de soude*. Pour cela, on fait bouillir les solutions pendant plusieurs heures, ou si l'on veut opérer plus rapidement, on les chauffe en tube scellé, à la température de 120 degrés; la précipitation est complète, surtout quand on a soin d'ajouter de l'acide acétique et d'éviter la présence de l'acide chlorhydrique (Gibbs).

Le *sulfite de potasse* précipite une partie du nickel à l'état de sel basique, à la température d'ébullition, le sulfite d'ammoniaque demeure sans action (Berthier).

Le *phosphate de soude* produit un précipité blanc vert, soluble dans un excès du sel de nickel, mais se précipitant de nouveau à l'ébullition.

L'*acide oxalique* précipite la plus grande partie du nickel à l'état d'oxalate blanc vert, pulvérulent; il faut ajouter aux solutions neutres de l'alcool très concentré pour que la précipitation soit complète. L'oxalate de potasse ne forme pas de précipité (Gibbs).

L'oxalate de nickel précipité se dissout dans l'ammoniaque, et se dépose à la longue, sous forme de combinaison ammoniacale, quand on abandonne la solution à l'air; l'oxalate de cobalt forme aussi une combinaison ammoniacale qui demeure plus longtemps en dissolution (Laugier, Gmelin).

Les sels de nickel, en solution ammoniacale, donnent avec les sulfocarbonates une coloration rouge-groseille très caractéristique (Braun, Mermet).

L'*azotite de potasse*, additionnée d'acide acétique, ne précipite pas les dissolutions des sels de nickel, même les plus concentrées. Mais dans les dissolutions qui contiennent de la baryte, de la strontiane et de la chaux, il se dépose, quand les solutions ne sont pas trop étendues, un précipité jaune cristallin de nitrite triple, d'oxyde de nickel, de potasse et de l'alcalino-terreux (voy. la des-

cription de ces sels préparés par Lang, Künzel, Erdmann). Ce sel triple est à peine soluble dans l'acide acétique.

M. Baubigny vient de constater récemment qu'il en est ainsi quand les solutions contiennent du plomb.

Une solution d'un sel soluble de plomb, même en petite quantité, ajoutée à une liqueur d'azotite de potasse renfermant de l'acétate de nickel, y détermine un précipité jaune orangé, peu soluble même dans l'eau accidulée par l'acide acétique. Il ressemble au nitrite double de potasse et de cobalt, et renferme de l'acide nitreux, du plomb, du nickel et du potassium. Comme l'azotite de potasse se prépare souvent en réduisant l'azotate de potasse par le plomb (procédé de Stromeyer), il faudra s'assurer, quand on l'emploiera comme réactif, s'il ne contient pas de plomb.

L'*hypochlorite de soude*, ou le *chlore* dans une solution alcaline d'acétate de nickel, ne déterminent pas de précipité à la température ordinaire; mais à l'ébullition, il se sépare de l'hydrate de peroxyde (Popp). Quand le courant de chlore passe dans une dissolution alcaline de cyanure de nickel et de potassium, tout le nickel est précipité à l'état de peroxyde.

Le *cyanure de potassium* donne un précipité vert jaunâtre de *cyanure de nickel*, facilement soluble dans un excès de réactif. L'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique décomposent le cyanure de potassium, même lorsqu'il est engagé dans le cyanure double ainsi formé, et font ainsi reparaître le cyanure de nickel. Quand les liqueurs sont étendues, cela exige un peu de temps. L'oxyde de mercure précipite aussi le nickel de sa solution dans le cyanure, à l'état d'hydrate de protoxyde, et ainsi qu'il vient d'être dit, le chlore passant dans la solution rendue alcaline, donne un précipité de peroxyde (Liebig). L'hydrogène sulfuré, les sulfures alcalins et les alcalis caustiques ne peuvent précipiter le nickel de sa solution dans le cyanure de potassium.

Le *ferrocyanure de potassium* détermine un précipité de ferrocyanure de nickel, blanc verdâtre, insoluble dans l'acide chlorhydrique; le *ferricyanure*, un précipité vert jaune, qui est insoluble dans l'acide chlorhydrique, mais qui se dissout facilement dans le cyanure de potassium et dans l'ammoniaque (Clarke).

Quand on verse un sel de nickel en solution dans une solution de *sodium-β-nitrosonaphtol* dans l'acide acétique à 50 pour 100 ou dans l'eau, on obtient un précipité $C^{20}H^{6}(AzO^{2})O^{2}Ni$, qui ne se produit pas en présence de l'acide chlorhydrique, conditions dans lesquelles le précipité de cobalt se produit (Ilinski et von Knorre).

RÉACTIONS AU CHALUMEAU.

Avec la *perle borax*, dans la flamme extérieure, les sels de nickel donnent un verre violet quand il est chaud et brun rouge quand il est froid. Si l'essai est fait sur une petite quantité, la coloration disparaît presque complètement. Dans la flamme réductrice la perle se trouble et devient grise par suite de la formation de nickel métallique, elle reprend bientôt sa transparence, parce

que le nickel réduit se rassemble autour du fil de platine ou forme un bouton métallique. Il est attirable à l'aimant (Genth).

A la *perle de phosphore*, dans la flamme extérieure, le verre est rouge à chaud et jaune à froid. Dans la flamme réductrice le verre ne change pas de couleur et ne se trouble pas.

En opérant la réduction sur la *baguette de charbon*, d'après la méthode de Bunsen, on obtient des paillettes métalliques blanches, brillantes, ductiles, attirables à l'aimant. On peut les dissoudre dans l'acide azotique, avec lequel elles produisent une solution verte (Bunsen).

DOSAGE DU NICKEL.

On précipite le nickel sous forme de *protoxyde* ou de *sulfure*, et on le pèse à l'état de protoxyde ou à l'état métallique.

PRÉCIPITATION DU NICKEL SOUS FORME DE PROTOXYDE.

On ajoute à la solution du sel de la potasse ou de la soude en excès et l'on porte à une température voisine de l'ébullition. Le précipité ainsi obtenu est de couleur vert-pomme, un peu floconneux; il est presque complètement insoluble dans l'eau, et la chaleur agglomérant ce précipité le soustrait encore mieux à cette action dissolvante. Il conserve même après des lavages répétés des traces de l'acide du sel primitif, et ne se laisse que difficilement débarasser des dernières traces d'alcali (Teichmann).

Il ne se dissout d'une manière sensible dans l'ammoniaque et dans le carbonate d'ammoniaque qu'en présence des sels ammoniacaux; la potasse et la soude le font reparaître, et précipitent de nouveau le nickel contenu dans de telles dissolutions.

Le protoxyde de nickel ne passe pas à un degré supérieur d'oxydation, sous l'influence de l'oxygène de l'air même à température élevée; l'hydrate se transforme par calcination en protoxyde anhydre, poudre dont la couleur varie du vert au vert gris sale. Ce même protoxyde anhydre s'obtient aussi par la calcination du carbonate ou de l'azotate, dans ce dernier cas, il renferme ordinairement un peu de peroxyde, et ce n'est qu'en chauffant au rouge vif que l'on obtient l'oxydule pur (Russel).

La calcination ne le fait pas changer de poids, et après cette opération il est facilement soluble dans l'acide chlorhydrique, et se réduit facilement au rouge par l'hydrogène, l'oxyde de carbone, le sel ammoniac (H. Rose).

Il contient 18,67 pour 100 de nickel.

Pour effectuer le dosage, on opère de la manière suivante. On ajoute à la dissolution de la potasse en excès, on décante, on ajoute de l'eau et on chauffe, ainsi à deux ou trois reprises. On lave à l'eau chaude, on sèche et on calcine fortement en ayant soin d'éviter l'accès des gaz réducteurs.

On peut employer une capsule de platine de préférence à une capsule de porcelaine pour effectuer la précipitation ; le verre étant attaqué par la potasse, il serait moins bon de se servir d'un vase de verre. La présence des sels ammoniacaux et de l'ammoniaque n'occasionne pas de difficultés dans cette opération.

Il faut de nombreux lavages pour enlever complètement les alcalis, il sera donc bon de s'assurer, après la calcination, si l'oxyde n'est pas alcalin, et si, en le dissolvant dans l'acide chlorhydrique, quelques flocons de silice ne restent pas en suspension.

Ce procédé est applicable aux sels de protoxyde de nickel solubles dans l'eau, ainsi qu'aux sels insolubles que l'on peut dissoudre dans l'acide chlorhydrique. Le protoxyde ordinaire est également soluble dans l'acide chlorhydrique, le protoxyde cristallisé est seulement attaquable par le bisulfate de potasse fondu. Le nickel métallique se dissout facilement dans l'acide nitrique, le sulfure de nickel dans l'eau régale ; le peroxyde est soluble dans l'acide chlorhydrique et donne lieu à un dégagement de chlore. Toutes ces substances peuvent donc être analysées par cette méthode, qui est du reste la plus usuelle.

Il y a cependant un certain nombre de cas où l'on ne peut l'appliquer ; ainsi, quand la liqueur contient du sucre ou d'autres matières organiques dont la présence empêche la précipitation du nickel par la potasse, il faut alors détruire d'abord ces matières par calcination, ou mieux recourir à la précipitation par les sulfures.

Méthode de Classen. — On peut aussi précipiter le nickel de ses dissolutions neutres par l'oxalate de potasse, qui produit de l'*oxalate de nickel insoluble dans l'acide acétique concentré.* On lave ce sel une fois qu'il est précipité avec de l'acide acétique, on le calcine ensuite et il est ainsi réduit à l'état de protoxyde que l'on pèse (Classen).

PRÉCIPITATION A L'ÉTAT DE SULFURE.

Nous avons vu précédemment que la précipitation du sulfure de nickel présente certaines difficultés, et que les liqueurs de nickel traitées par le sulfure d'ammonium passent brunes au travers du filtre et se troublent en laissant déposer du sulfure de nickel. Pour réussir la précipitation, Frésénius recommande d'ajouter à la solution du sel de nickel du chlorhydrate d'ammoniaque, ce sel, même en grand excès, étant sans inconvénient, et d'éviter la présence de l'ammoniaque libre, car aussitôt que cet alcali domine, le nickel reste dissous, et le liquide surnageant paraît brun.

Il faut donc effectuer la précipitation au moyen du sulfhydrate d'ammoniaque incolore ou jaune pâle, ne contenant pas d'ammoniaque libre, et laisser la liqueur, contenue dans une fiole bouchée et pleine, en repos pendant 48 heures. De la sorte on peut précipiter complètement le nickel dans des solutions qui ne renferment que un huit-cent-millième de protoxyde. Il faut également effec-

tuer les lavages avec de l'eau privée d'air par l'ébullition et contenant un peu de sel ammoniac, pour éviter d'oxyder le sulfure, moins oxydable cependant que le sulfure de fer. Dans le même but, on a soin de tenir le filtre toujours plein. Si malgré ces précautions la liqueur filtrée est encore brune, on ajoute de l'acide acétique et on fait bouillir jusqu'à ce qu'elle soit devenue incolore.

Les lavages terminés, on dessèche le précipité sur l'entonnoir, et on calcine le filtre après avoir enlevé autant que possible le précipité, soit sur une spirale de fil de platine, soit sur le couvercle du creuset, et on réunit les cendres au précipité. On dissout ensuite celui-ci au moyen de l'eau régale concentrée, et on fait digérer à une douce chaleur, jusqu'à ce que tout le sulfure de nickel soit dissous et que le soufre séparé soit d'un beau jaune, on étend d'eau, on filtre et on précipite par la potasse de l'oxyde de nickel, on est ainsi ramené au dosage précédent.

On se contente quelquefois, pour abréger les opérations, de dissoudre le sulfure sur le filtre au moyen de l'eau régale ; cette pratique est peu recommandable, car on introduit ainsi dans la liqueur des matières organiques qui peuvent nuire à la précipitation complète du nickel par la potasse ou la soude.

La précipitation du sulfure de nickel au moyen de l'hyposulfite de soude s'effectue plus rapidement et plus complètement qu'avec le sulfhydrate d'ammoniaque. Quand on effectue cette opération dans un tube scellé, à la température de 120 degrés, en ayant soin d'ajouter un peu d'acide acétique à la liqueur, il suffit d'une demi-heure pour précipiter tout le nickel. Le sulfure ainsi obtenu est vert, inaltérable à l'air, dense et facile à laver, comme le sont d'ordinaire les précipités obtenus au moyen des hyposulfites ou hyposulfates ; l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique étendus l'attaquent à peine. Pour le transformer en sulfate de nickel, on le dissout dans l'acide azotique et on évapore la solution après l'avoir traitée par l'acide sulfurique (Gibbs). On précipite le sulfate par la potasse de la même façon que le chlorure.

Il peut être aussi avantageux de précipiter le sulfure de nickel par l'un des moyens suivants.

On ajoute du bicarbonate d'ammoniaque à la dissolution un peu acide, de manière à ce qu'elle renferme un excès de bicarbonate d'ammoniaque et d'acide carbonique libre, puis on fait passer un courant d'acide sulfhydrique. Aussitôt que le nickel est précipité, on filtre.

On peut encore verser de l'ammoniaque dans la solution, jusqu'à ce qu'elle présente une réaction alcaline, puis relativement beaucoup d'acétate de soude, du sulfhydrate d'ammoniaque en excès, enfin de l'acide acétique jusqu'à forte réaction acide, et porter à l'ébullition. Le précipité formé se dépose facilement. On essaye si la précipitation est complète en neutralisant le liquide filtré par l'ammoniaque et en le traitant par le sulfhydrate d'ammoniaque, s'il se produit une coloration noire, on acidifie avec l'acide acétique, et on chauffe pour précipiter les dernières traces de nickel.

DOSAGE A L'ÉTAT MÉTALLIQUE.

A l'état métallique, le nickel se dose soit par réduction du sel au moyen de l'hydrogène, soit par dépôt électrolytique.

1° *Réduction par l'hydrogène.* — On chauffe le composé au rouge dans un creuset de porcelaine recouvert d'un couvercle percé et dans lequel arrive un courant d'hydrogène. C'est le dispositif de Rose. L'hydrogène doit arriver lentement et la température n'être élevée que peu à peu.

Le nickel ainsi obtenu est une poudre grise métallique. Après une première pesée, on chauffe une seconde fois le creuset plus fortement, et ainsi de suite, jusqu'à ce que le poids demeure constant. Si l'on chauffe suffisamment, le métal devient brillant, blanc d'argent et fond. Chauffé au rouge dans l'air, il s'oxyde à la surface.

On peut réduire ainsi le protoxyde, le chlorure, le carbonate, l'azotate, le sulfure, les sels organiques, etc., tous ceux, en un mot, dont les acides sont volatils.

DOSAGE ÉLECTROLYTIQUE.

On ne peut obtenir le dépôt électrolytique du nickel dans une solution acide, mais on l'obtient facilement dans une solution neutre, ou mieux contenant de l'ammoniaque, du cyanure de potassium, ou des acides organiques libres, tels que l'acide acétique, l'acide citrique, tartrique, oxalique, etc. ; ces acides entrent, en effet, dans la composition des bains destinés à opérer le dépôt galvanoplastique du nickel, ceux de Gibbs et Lucas, Chevey et Richards, Plazauet, Martin et Delamotte, etc.

La présence du sulfate d'ammoniaque ou du sulfate de soude favorise le dépôt ; celle du chlorhydrate ou de l'azotate d'ammoniaque l'entrave.

L'intensité du courant la plus convenable à employer est celle d'une pile de deux ou trois éléments Bunsen, capable de fournir environ 300 centimètres cubes de gaz tonant à l'heure, et l'écartement des électrodes doit être de 3 à 5 millimètres. Il faut également que la solution soit assez étendue et contienne de 10 à 15 centigrammes de nickel à l'état de sulfate pour 200 centimètres cubes de liquide. On ajoute à la solution 3 à 4 grammes d'ammoniaque et 6 à 9 grammes de sulfate d'ammoniaque. Un fort excès d'ammoniaque ne nuit pas, mais retarde seulement le dépôt, qui, dans ces conditions, peut s'élever à 2 centigrammes de nickel par heure (Frésénius et Bergmann).

Riche électrolyse également le sulfate en solution *légèrement acide*, vers la température de 70 degrés, il obtient ainsi un dépôt de 5 centigrammes de nickel par heure.

Classen électrolyse les oxalates doubles et pour cela il ajoute à la solution un excès d'oxalate d'ammoniaque, et le dépôt de nickel se fait rapidement

sur le creuset de platine profond qui sert d'électrode négative. Il lave ensuite à l'alcool, à l'éther, sèche à 100 degrés et pèse.

Quand au lieu d'oxalate d'ammoniaque, on ajoute de l'oxalate de potasse, il se produit dans l'électrolyse du carbonate de potasse qui précipite du carbonate de nickel, et il est nécessaire d'ajouter de l'acide oxalique ou de l'acide sulfurique étendu pour dissoudre ce précipité. Cet inconvénient n'a pas lieu par l'emploi de l'oxalate d'ammoniaque (Classen et Reis).

DOSAGE A L'ÉTAT DE SULFATE.

Cette méthode est commode en ce sens qu'elle est rapide et ne donne lieu qu'à quelques opérations peu compliquées. Mais la calcination du sulfate est une opération délicate qui laisse toujours une certaine incertitude.

On évapore doucement à siccité la solution de sulfate de nickel, en y ajoutant un léger excès d'acide sulfurique. On chauffe pendant 10 à 15 minutes de manière à chasser tout l'excès d'acide sulfurique hydraté, mais en prenant des précautions pour ne pas faire noircir la matière qui se trouve sur les bords de la capsule. Le sulfate anhydre doit être d'une couleur jaune (Gauhe).

C'est ce même procédé qui a été proposé par Gibbs pour doser le sulfure de nickel précipité au moyen de l'hyposulfite de soude (Voy. précédemment).

DOSAGE VOLUMÉTRIQUE DU NICKEL.

Procédé de Künzel. — Il consiste à précipiter le nickel à l'état de sulfure par le sulfure de sodium, et à reconnaître la fin de la précipitation au moyen du nitro-prussiate, qui donne une teinte rouge sous l'influence de l'hydrogène sulfuré ou du sulfure alcalin non décomposé. Künzel emploie aussi, pour indiquer la fin de la réaction, une solution ammoniacale de nitrate d'argent, qui noircit par l'action des sulfures solubles.

Procédé de Wicke. — Ce procédé est basé sur la réduction du sesquioxyde de nickel au moyen de l'acide arsénieux.

On précipite d'abord le nickel par la potasse, on verse, sur le protoxyde ainsi obtenu, de l'hypochlorite de soude en excès pour le transformer en sesquioxyde. On porte à l'ébullition jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de chlore. On réduit ensuite ce sesquioxyde par un excès d'une solution titrée d'acide arsénieux, et on titre l'excès d'acide arsénieux au moyen de l'iode, après avoir ajouté assez d'acide tartrique pour dissoudre tout l'arséniate de nickel formé.

On peut suivre la même méthode, mais employer comme réducteur le sulfate de protoxyde de fer au lieu de l'acide arsénieux. La solution du sulfate de fer étant une solution titrée, on en dose l'excès employé au moyen du permanganate de potasse.

Procédé de Gibbs. — On précipite le nickel par une solution titrée d'acide oxalique en présence de l'alcool, et dans la liqueur filtrée on dose, au moyen du permanganate de potasse, l'excès d'acide oxalique.

SÉPARATION DU NICKEL DES AUTRES MÉTAUX.

SÉPARATION DES MÉTAUX QUI PRÉCIPITENT PAR L'HYDROGÈNE SULFURÉ EN SOLUTION ACIDE.

Cette séparation se fait facilement par la méthode générale, sauf pour le cuivre.

SÉPARATION DU CUIVRE.

Le cuivre entraîne, dans sa précipitation par l'hydrogène sulfuré, une partie du nickel, ainsi que Rivot et Bouquet, et plus tard Flajolot, l'ont reconnu. Ce dernier a proposé de précipiter le cuivre par l'hyposulfite de soude, à l'ébullition, en solution acide, on obtient de la sorte un précipité de sulfure de cuivre excellent pour les lavages, mais le nickel est précipité, dans ces conditions, ainsi qu'il a été dit précédemment (Gibbs). A la vérité, il est précipité plus lentement que le cuivre. Flajolot a proposé également de séparer le cuivre à l'état d'iodure cuivreux, par l'iodure de potassium et l'acide sulfureux.

Cette séparation est d'autant plus importante qu'elle est indispensable pour l'analyse du métal blanc de nickel, pacfong, maillechort.

Wilde a eu l'idée d'appliquer à cette séparation la réduction du cuivre, à l'état d'oxydule rouge, par le sucre, dans la liqueur de Barreswil, et voici comment il pratique cette méthode.

La solution des métaux, ramenés à l'état de chlorures, est additionnée de crème de tartre en quantité égale au double environ du poids supposé des métaux contenus dans la solution. On détermine, à chaud, la dissolution du tartre, et on ajoute suffisamment de potasse à l'alcool pour dissoudre les oxydes précipités. On laisse refroidir et on ajoute alors du glucose ou du sucre interverti, et on fait bouillir pendant une ou deux minutes; l'oxydule de cuivre se forme alors, mais ne se prête facilement au lavage que si l'on a ajouté le glucose à la solution froide.

On s'assure, par une nouvelle addition de glucose, que tout le cuivre est précipité. On recueille l'oxydule, on le sèche et on le transforme en oxyde de cuivre, en le traitant dans le creuset par un peu d'acide azotique.

D'autre part, on évapore, à sec, le liquide filtré qui contient le nickel et on incinère le résidu de l'évaporation pour détruire la matière organique; on recommence une seconde fois cette opération après un lavage à l'eau, puis on dissout le nickel dans l'eau régale et on le dose, par la méthode ordinaire, en le précipitant par la potasse.

SÉPARATION DU FER ET DE L'ALUMINE.

Ces méthodes ayant été exposées au sujet du fer et de l'aluminium, nous ne ferons que les mentionner ici.

1° Précipitation du fer et de l'alumine par le carbonate de baryte;

2° Précipitation du sesquioxyde de fer par l'ammoniaque, en présence du chlorhydrate d'ammoniaque. Le précipité doit être redissous et la précipitation recommencée à plusieurs reprises;

3° Précipitation du peroxyde de fer par l'acétate de soude ou le succinate d'ammoniaque;

4° Précipitation du nickel et de l'alumine par le carbonate de soude, et redissolution du précipité de carbonate de nickel dans le cyanure de potassium;

5° Dosage volumétrique du fer sans séparation préalable du nickel.

SÉPARATION DU CHROME.

1° L'oxyde de chrome n'est pas précipité par les sulfures alcalins, en présence de l'acide tartrique. On ajoute donc du tartrate neutre de potasse et de la potasse à la solution qui contient le chrome et le nickel, et on précipite ce dernier par le sulfure de sodium ou par le sulfhydrate d'ammoniaque.

Cette méthode est également applicable à la séparation de l'alumine.

2° On fond le mélange, dans un creuset de platine, avec du salpêtre et de la soude; le chrome passe à l'état de chromate alcalin soluble, le nickel reste à l'état d'oxyde insoluble;

3° Dans une liqueur chaude, presque neutre et additionnée d'acétate de soude, on transforme l'oxyde de chrome en acide chromique au moyen d'un courant de chlore (Gibbs). Cette méthode n'est d'une application facile qu'en l'absence du manganèse.

SÉPARATION DU ZINC.

1° *Procédé de Wœhler.* — On concentre la solution et on la traite par un excès de lessive de potasse pure et concentrée, on redissout le précipité formé au moyen de l'acide cyanhydrique aqueux; puis on précipite le zinc par le monosulfure de potassium au lieu du sulfhydrate d'ammoniaque.

Dans la liqueur filtrée, on dose le nickel en chauffant longtemps avec de l'eau régale concentrée ou du chlorate de potasse; on évapore et on précipite par la potasse.

On peut remplacer, dans cette méthode, la potasse et l'acide cyanhydrique par le cyanure de potassium tout à fait pur et récemment dissous, de manière à ce qu'il soit exempt de carbonate, de formiate d'ammoniaque et de cyanate de potasse. Ces sels, qui se forment par l'action lente de l'eau sur le cyanure

de potassium, empêchent ou contrarient la précipitation du zinc par le sulfure de potassium (Klaye et Deus).

2° *Procédé de Gibbs.* — Les métaux étant sous forme de chlorures, on ajoute de l'acétate de soude à la dissolution et on y fait passer un courant de gaz cyanhydrique qui précipite une partie du zinc à l'état de cyanure, l'autre partie est complètement précipitée par le sulfure ; le nickel reste dans la solution.

3° *Procédé de Schmidt et Brunner.* — On neutralise la solution chlorhydrique par le carbonate de soude, jusqu'à formation d'un léger précipité permanent qu'on fait disparaître par une goutte d'acide chlorhydrique. On commence alors à précipiter le zinc par l'hydrogène sulfuré, et, quand le précipité n'augmente plus, on verse dans la liqueur quelques gouttes d'une solution très étendue d'acétate de soude, et l'on continnue à faire passer le courant d'hydrogène sulfuré jusqu'à ce que le précipité n'augmente plus. On laisse reposer la liqueur, pendant douze heures, avant de la filtrer. Dans le liquide filtré se retrouvent le nickel et le cobalt (Schmidt et Brunner).

Osborne a déterminé les conditions dans lesquelles il faut opérer pour obtenir, par cette méthode, des résultats très exacts. La solution, contenant le zinc et le nickel à l'état de sulfate, est réduite à un volume de 300 centimètres cubes et additionnée de carbonate de soude jusqu'à ce que le précipité soit permanent. On redissout celui-ci dans 1 centimètre cube d'acide chlorhydrique étendu, de densité 1,1, puis on fait arriver le courant d'hydrogène sulfuré, en ayant soin d'ajouter peu à peu, pendant cette opération, 50 centimètres cubes d'une solution d'acétate de soude, quantité suffisante pour saturer la moitié de l'acide sulfurique mis en liberté.

Il faut remarquer ici la substitution de l'acide sulfurique à l'acide chlorhydrique employé dans la méthode primitive ; il se forme sans doute par l'action de l'hydrogène sulfuré sur l'acide sulfurique mis en liberté, de l'acide hyposulfurique ou des composés thioniques, dont la présence favorise singulièrement la précipitation du sulfure de zinc, ainsi que M. Riban vient de le démontrer tout récemment.

3° On peut aussi séparer le zinc par la méthode de calcination au creuset, en présence du sucre ; c'est la méthode de Berzélius (voy. au *Cobalt*).

SÉPARATION DU MANGANÈSE.

1° *Méthode de Tamm.* — Précipitation du manganèse par le carbonate d'ammoniaque.

On précipite le manganèse à l'état de carbonate blanc par le carbonate d'ammoniaque, après avoir légèrement acidulé la dissolution et ajouté du sel ammoniac. Quand le précipité formé s'est déposé dans un lieu chaud, on filtre à travers un double filtre, s'il le faut. La liqueur filtrée contient le nickel. Cette méthode ne peut s'appliquer au cobalt, qui se précipite en même temps que le carbonate de zinc ; elle a été vérifiée par Frésénius.

2° *Séparation basée sur l'insolubilité du sulfure dans l'acide chlorhydrique étendue* (voy. au *Cobalt*).

3° *Séparation du nickel à l'état de sulfure, précipité par l'hydrogène sulfuré dans une solution acétique contenant de l'acétate de soude* (voy. au *Cobalt*).

4° *Méthode de Gibbs.* — En maintenant le nickel en dissolution par l'acide cyanhydrique, et en précipitant le manganèse par le sulfure de sodium. Cette méthode a été décrite pour la séparation du zinc.

SÉPARATION DU COBALT.

Les différentes méthodes ont été décrites pour le cobalt.

SÉPARATION DES MÉTAUX ALCALINO-TERREUX.

1° Cette séparation s'effectue, par la méthode générale, au moyen du sulfhydrate d'ammoniaque; mais on doit employer du sulfhydrate complètement saturé d'acide sulfhydrique, et exempt de carbonate et de sulfate d'ammoniaque, et un peu jaune. On emploie ce réactif en léger excès, et on laisse déposer le précipité dans un ballon plein d'eau. Les lavages s'effectuent avec de l'eau contenant un peu de sulfhydrate, et aussi rapidement que possible, afin d'éviter l'action oxydante de l'air sur les sulfures et la formation des sulfates.

Si le liquide garde une couleur brune, il contient encore du nickel; il faut l'aciduler par l'acide acétique, ajouter de l'acétate de soude et du sulfhydrate d'ammoniaque, faire passer un courant d'acide sulfhydrique, chauffer et filtrer (Frésénius).

2° Quand les bases alcalino-terreuses à séparer sont la baryte et la strontiane, on peut précipiter celles-ci d'abord au moyen de l'acide sulfurique. On a soin de laver le sulfate insoluble avec de l'acide chlorhydrique, qui dissout les traces de nickel que le sulfate aurait pu entraîner dans sa précipitation.

3° Toutes les bases, ainsi que le nickel, sont précipitées par le carbonate de soude, et le précipité est traité, à chaud, par le cyanure de potassium, qui dissout le nickel sans dissoudre les carbonates alcalino-terreux. On sépare par filtration.

Ce procédé est applicable à la chaux;

4° Le procédé de réduction des chlorures par l'hydrogène peut aussi s'appliquer dans ce cas.

SÉPARATION DU NICKEL DES MÉTAUX ALCALINS.

On peut précipiter le nickel par le sulfhydrate d'ammoniaque, d'après la méthode générale, les métaux alcalins, potassium et sodium, se retrouvent dans la dissolution filtrée.

Quand l'acide de la liqueur est l'acide chlorhydrique, on peut évaporer à siccité, et réduire par l'hydrogène le chlorure de nickel qui se trouve dans le mélange. On débarrasse le métal, ainsi obtenu, du chlore alcalin par des lavages à l'eau.

On peut aussi précipiter d'abord le métal alcalin par l'acide hydrofluosilicique, en présence de l'alcool. Le nickel se retrouve dans la liqueur. Ce procédé s'applique mieux pour la potasse que pour la soude (Stolba).

SÉPARATION ÉLECTROLYTIQUE DU CUIVRE, FER, ETC.

Classen sépare du cuivre le nickel et les métaux de son groupe, fer et cobalt, en électrolysant la solution commune par un courant produit au moyen de deux éléments, après avoir ajouté de l'oxalate d'ammoniaque en excès. Le dépôt du cuivre effectué, il groupe les piles en tension et obtient ainsi le dépôt simultané du fer, du cobalt et du nickel. Il pèse ces métaux et détermine la proportion de fer par un titrage au permanganate.

SÉPARATION DU NICKEL D'AVEC LES ACIDES FIXES.

Acide phosphorique. — On dissout le phosphate dans l'acide chlorhydrique, puis on ajoute de l'acide tartrique, pour que le phosphate ne se précipite pas en liqueur basique. On traite ensuite le sulfure de nickel par l'ammoniaque, le chlorhydrate d'ammoniaque et le sulfhydrate d'ammoniaque, en prenant les précautions indiquées précédemment. Dans la liqueur filtrée, on peut doser l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, en le précipitant avant même d'avoir éliminé complètement les sulfures.

Silice. — Les silicates de nickel, notamment ceux de la Nouvelle-Calédonie, sont solubles dans l'acide chlorhydrique, s'ils ne l'étaient pas, on les désagrégerait en les fondant avec les carbonates alcalins. On les dissout dans l'acide chlorhydrique, puis on évapore la solution, en prenant les précautions nécessaires pour rendre la silice insoluble ; on précipite ensuite le nickel de la solution filtrée par les méthodes usuelles.

Acide chromique. — On le sépare à l'état de chromate alcalin soluble, en fondant la substance avec le nitre et le carbonate de soude, d'après la méthode de H. Rose (voy., précédemment : *Séparation du chrome*).

BIBLIOGRAPHIE

COBALT

HISTORIQUE ET MINERAIS.

BERTHELOT. — Origines de l'alchimie, 219 et 220. Paris (1885).
BERTHIER. — Calcination de la *smaltine*. *Ann. chim. phys.* [2], LXII, 116.
BERZÉLIUS. — Présence du cobalt dans la *cérite*. *Jahresb. de Berzélius*, XV, 214.
BOOTH. — Description de la *remingtonite*. *Journ. Amér. de Sittiman* [2], XIV, 48.
BUCHHOLZ. — Analyse de l'*érythrine*. *Nouvelles Annales de Gehlen*, IX, 308.
DÖBEREINER. — Analyse de l'*asbolite*. *Ann. de Gilbert*, XLVII, 33.
GRÉGORY. — Présence du cobalt dans les *oxydes de manganèse*. *Ann. der Pharm.*, LXIII, 277.
HENRY. — Présence du cobalt dans l'eau minérale de Neyrac. *Journ. de Pharm.* [3], XXIV, 305.
HŒFER. — Histoire de la chimie, I, 64, 2e éd., Paris (1866.)
KERSTEN. — Analyse de l'*érythrine*. *Pogg. Ann.*, LX, 251, et *Dana's System*, 5e éd., 599.
KUHLMANN. — Présence du cobalt dans les pyrites. *Ann. der Pharm.*, XXXVIII, 45.
LAUGIER. — Analyse de l'*érythrine*. *Memoires du Muséum d'histoire naturelle*, IX, 233.
MAZADE. — Présence du cobalt dans l'eau minérale de Neyrac. *Compt. rend.*, XXXIV, 479 (1852).
RAMMELSBERG. — Analyse de l'*asbolite*. *Pogg. Ann.*, LIV, 551, et *Dana's Syst.*, 5e éd., 182.
SCHÉRER. — Analyse de la *smaltine*. *Pogg. Ann.*, XLII, 546.
STROMEYER. — Analyse de la *smaltine*. *Ann. de Schweigger*, XIX, 336.
VÖLCKER. — Présence du cobalt dans les *oxydes de manganèse*. *Ann. der Pharm.*, XXIX, 27.
WACKENRODER. — Analyse de l'*asbolite*. *Nouvelles archives de Brandes*, XVI, 133.
WERNEKINK. — Analyse de la *linnéite*. *Ann. de Schweigger*, XXXIX, 306.
WÖHLER. — Analyse de la *smaltine*. *Pogg. Ann.*, XLIII, 591.

TRAITEMENT DES MINERAIS ET PRÉPARATION DU COBALT MÉTALLIQUE.

A. et E. BECQUEREL. — Dépôt du cobalt métallique par l'électrolyse, *Compt. rend.*, LV, 18.
BERTHIER. — Réduction de l'oxyde de cobalt. *Ann. chim. et phys.* [2], XXV, 98.
BÖTTGER. — Dépôt du cobalt métallique par l'électrolyse. *Chemische Centralblatt*, VIII, 60, et *Soc. chim.*, XXVIII, 185.
BRÜNNER. — Réduction de l'oxalate. *Archives de Kastner*, XIV, 176.
CLAUDET. — Séparation du cobalt des métaux qui l'accompagnent. *Philosophical Magaz. Journ.* [4], II, 253.
HERRENSCHMIDT et MARMADUKE. — Extraction du cobalt et du manganèse par le sulfate de fer. *Soc. chim.*, XLII, 477.
HERRENSCHMIDT et CAPELLE. — Industrie du cobalt et du nickel. *Soc. industr. de Rouen*, 16e année, 34-68, et *Soc. chim.*, LI, 80 (1889).
LAUGIER. — Extraction du cobalt. *Ann. chim. phys.* [2], IX, 267.
LIEBIG. — Traitement des minerais de cobalt. *Pogg. Ann.*, XVIII, 184.
MÜLLER. — Réduction de l'oxyde de cobalt. *Pogg. Ann.*, CXXXVI, 51 (1859).
OTTO. — Séparation du cobalt des métaux qui l'accompagnent dans ses minerais. *Traité de chimie*, III, 13; Brunswick (1860).
PATERA. — Extraction du cobalt. *Journ. für prack. Chem.*, LXVII, 21.
PÉLIGOT. — Réduction de l'oxyde de cobalt. *Compt. rend.*, XIX, 670.

POUMARÈDE. — Réduction du chlorure de cobalt. *Compt. rend.*, LVIII, 590.
QUESNEVILLE. — Séparation du cobalt des métaux qui l'accompagnent. *Journ. de pharm.*, XV, 291 et 411.
SCHNEIDER. — Réduction de l'oxyde. *Pogg Ann.*, CI, 387 (1857).
STOLBA. — Dépôt de cobalt métallique. *Dingler's Journal*, CXXII, 396.
STROMEYER. — Séparation du cobalt. *Journ. für prakt. Chem.*, LXVII, 185.
WACKENRODER. — Séparation du cobalt des minerais terreux. *Nouvelles archives de Brandes*, XVI, 153.
WINCKLER. — Réduction de l'oxyde de cobalt. *Journ. für prakt. Chem*, XCI, 213.
WÖHLER. — Séparation du cobalt des métaux qui l'accompagnent. *Pogg. Ann.*, VI, 227.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET CHIMIQUES DU COBALT MÉTALLIQUE, ÉQUIVALENT ET POIDS ATOMIQUE.

DUMAS. — Équivalent du cobalt. *Ann. chim. phys.* [3], LV, 129.
FARADAY. — Magnétisme du colbalt. *Pogg. Ann.*, LVII, 219.
GIBBS. — Équivalent. *Silliman's Amer. Journ. of Science* [2], XXV, 238.
HÖRNER. — Spectre d'absorption du cobalt. *Chemic News*, XXVII, 241, et *Soc. chim.*, XXI, 63.
LAMPADIUS. — Densité, magnétisme du cobalt. *Ann. de Schweigger*, X, 147.
LEE. — Équivalent du cobalt. *Deuts. chem. Gesells.*, IV, 787,
MARIGNAC. — Équivalent du cobalt. *Archives des sciences physiques* [2], I, 273.
NICKLÈS. — Passivité du cobalt. *Compt. rend.*, XXXVIII, 284.
RAMMELSBERG. — Densité. *Pogg. Ann.*, XLVII, 219.
ROTHHOF. — Équivalent. *Pogg. Ann.*, VIII, 185.
ROWLAND. — Aimantation du cobalt. *Philosoph. Magaz.* [4], XLVIII, 321 (1874).
RUSSEL. — Équivalent du cobalt. *Chemic. Soc. Journ.* [2], I, 51.
SCHNEIDER. — Équivalent du cobalt. *Pogg. Ann.*, CI, 387.
SCHUTZENBERGER et COLSON. Diffusion du cobalt à travers le charbon. *Soc. chim.*, XXXIV, 673.
SIEGEN. — Action physiologique du cobalt. *Newes Repertitorium für Pharm.*, XXII, 207, et *Soc. chim.*, XX, 472.
TASSAERT. — Densité du cobalt. *Journ. de Schérer*, III, 555.
THALÉN. — Longueurs d'onde des raies spectrales du cobalt. *Ann. chim. phys.* [4], XVIII, 202.
THOMSEN. — Recherches thermo-chimiques sur le cobalt *Journ. prakt. Chem.*, XIV, 413; *Soc. chim.*, XXVIII, 360 (1877).
VERDET. — Pouvoir rotatoire magnétique du cobalt. *Ann. chim. phys.* [3], LII, 142 et 153.
WIEDEMANN. — Pouvoir magnétique du cobalt. *Pogg. Ann.*, CXXVI, 1.
WOLLASTON. — Densité, magnétisme. *Ann de Schweigger*, XLII, 237.

ALLIAGES.

DAMOUR. — Amalgames de cobalt. *Ann. des Mines* [3], XV.
MOISSAN. — Amalgames de cobalt. *Soc. chim.*, XXXI, 149 (1879).

OXYDES DU COBALT.

E. BECQUEREL. — Réduction des oxydes et acide cobaltique. *Ann. chim. phys.*, LI, 105.
BEETZ. — Protoxyde, acide cobaltique. *Pogg. Ann.*, LXI, 472.
BRAUN. — Oxyde de cobalt. *Analyt. Zeitschrift*, VII, 336.
FISCHER. — Hydrate de sesquioxyde. *Archives de Kastner*, XVI, 219.
FRÉMY. — Protoxyde de nickel hydraté. *Journ. de Pharmac.* [3], XIX, 404.
— Oxyde salin, sesquioxyde et hydrate de sesquioxyde. *Ann. chim. phys.* [3], XXXV, 260 et 286.
GENTELE. — Oxyde composé. *Journ. prakt. Chem.*, LXIX, 131.
GIBBS et GENTH. — Oxyde salin. *Sillimann's Amer. Journal of science*, XXIII, 257.
GMELIN. — Protoxyde. *Ann. Schweigger*, LV, 235 (1822).
HESS. — Sesquioxyde. *Pogg. Ann.*, XXVI, 542.
MAYER. — Acide cobaltique. *Ann. der Pharm.*, CI, 266.
MILLS. — Oxyde composé. *Journ. prakt. Chem.*, LXIX, 131.
PÉBAL. — Acide cobaltique. *Ann. der Pharm.*, C, 262.
PROUST. — Réduction du sesquioxyde par la chaleur, *Journ. de Physique*, LXIII, 421.
RAMMELSBERG. — Oxyde salin, *Pogg. Ann.*, LXXVIII, 93.
REAKIRT. — Protoxyde. *Sillimann's Amer. Journ. of science* [2], XV. 200.
REGNAULT. — Décomposition de l'eau au rouge par le cobalt. *Ann. chim. phys.*, LXII, 351.
ROSE (H.). — Oxyde. *Pogg. Ann.*, LXXXIV, 560.
ROTHHOF. — Sesquioxyde. *Ann. de Schweigger*, XXII, 329.

Russel. — Protoxyde. *Chemical Society Journal* [2], I, 51.
Schultze. — Acide cobaltique. *Jahresb.*, 269 (1864).
Schwartzemberg. — Protoxyde. *Ann. der Pharmac.*, XCVII, 212.
Vorster. — Réduction du sesquioxyde en présence de l'ammoniaque. *Jahresb.*, 310 (1861).
Winckelblech. — Oxyde composé. *Journ. prakt. Chem.*, VI, 62.
Winckler. — Acide cobaltique. *Journ. prakt. Chem.*, XCI, 213 et 351.
Zimmermann. — Oxyde salin Co^3O^4 (Mémoire posthume). *Lieb. Ann.*, CCXXXV, 324, et *Soc. chim.*, 47, 185.

SULFURES ET SÉLÉNIURES.

Berthier. — Formation du sulfure de cobalt par calcination du sulfate. *Ann. chim. phys.* [2], XXV, 98.
Fellenberg. — Sesquisulfure. *Pogg. Ann.*, L, 73.
Hjortdahl. — Sulfure. *Compt. rend.*, LXV, 75.
Little. — Séléniure. *Ann. der Pharm.*, CXII, 211.
Schneider. — Sulfure. *Pogg. Ann.*, CI, 437.
Setterberg. — Bisulfure. *Pogg. Ann.*, VII, 40.

FLUORURE, CHLORURES, BROMURE, IODURE.

Bersch. — Chlorure anhydre. *Académie de Vienne* [2], LVI, 724.
Berthemot. — Bromure. *Ann. chim. phys.*, XLIV, 391.
Berzelius. — Fluorure. *Pogg. Ann.*, I, 26.
Brooke. — Chlorure hydraté. *Ann. phil*, XXIII, 364.
Erdmann. — Iodure. *Journ. prakt. Chem.*, VII, 734.
Nickles. — Iodure. *Compt. rend.*, LII, 869 (1861).
Politzine. — Changement de couleur. *Soc. chim.*, XLII, 317 (1884).
Rammelsberg. — Bromure. *Pogg. Ann.*, LV, 244.
Winckler. — Chlorure anhydre. *Journ. prakt. Chem.*, XCI, 209.

PHOSPHURES.

Rose (H.)) — Phosphure. *Pogg. Ann.*, XXIV, 332.
Schrötter. — Phosphure. *Académie de Vienne*, II, 304.

SULFITES, SULFATES, SÉLÉNIATE, ETC.

Brooke. — Cristaux de sulfate. *Ann. Phil.*, XXII, 120.
Frödhe. — Sulfate neutre. *Archiv. de Pharm.* [2], CXXVII, 92; *Jahresb.*, 244 (1886).
Gentele. — Sulfates d'oxydes basiques. *Journ. prakt. Chem.*, LXIX, 30.
Hauer (von). — Solubilité du sulfate. *Journ. prakt. Chem.*, CIII, 114; *Jahresb.*, 36 (1868).
Marignac. — Détermination des cristaux de sulfate. *Recherches sur les formes cristallographiques*, 49. Genève, (1858).
Mitscherlich. — Séléniate. *Pogg. Ann.*, XI, 327.
Muller. — Couleur du sulfate. *Journ. prakt. Chem.*, XCVI, 344, et *Jahresb.*, 267 (1865).
Muspratt. — Sulfite. *Ann. der Pharm.*, XXX, 282.
Rammelsberg. — Sulfite et hyposulfite. *Pogg. Ann.*, LXVII, 391.
Töbler. — Solubilité du sulfate. *Ann. der Pharm.*, XCV, 193, et *Jahresb.*, 309 (1855).
Topsöe. — Séléniate de cobalt. *Sels du sélénium.* Copenhague, 22 (1870).

CHLORATE, BROMATE, IODATE.

Lautsch. — Periodate. *Journ. prakt. Chem.*, C, 89
Rammelsberg. — Iodate. *Pogg. Ann.*, XLIV, 561.
— Periodate. *Deuts. Chem. Geseltschaft*, 1, 70.
— Bromate. *Pogg. Ann.*, LV, 71.
Wachter. Chlorate. *Journ. prakt. Chem.*, XXX, 321.

AZOTITES, AZOTATES, PHOSPHITES, PHOSPHATES, ARSÉNITES ET ARSÉNIATES.

Bodeker. — Phosphate. *Ann. der Pharm.*, XCIV, 357, et *Jahresb.*, 408 (1855).
Braun. — Métaphosphate, pyrophosphate. *Analyt. Zeitschrift*, III, 468.

CHANCEL. — Phosphate. *Traité d'analyse chimique*, I, 263. Paris (1862).
COLORIANO. — Divers arséniates. *Thèse pour le doctorat*, 49. Paris (1886).
DEBRAY. — Phosphate. *Journ. de Pharmacie* [3], XLVI, 121.
GIRARD (A.). — Arsénite. *Compt. rend.*, XXXIV, 918.
HAMPE. — Nitrite. *Ann. der Pharm.*, CXXV, 343, et *Jahresb.*, 160 (1863).
KERSTEN. — Arséniate acide. *Pogg. Ann.*, LX, 260.
LANG. — Nitrite. *Jahresb.*, 96 (1862).
MADDREL. — Métaphosphate. *Ann. der Pharm.*, LVIII, 61.
MARIGNAC. — Azotate. *Annales minéralogiques* [5], IX, 30, et *Jahresb.*, 398 (1856).
MILLON. — Azotate. *Compt. rend.*, XIV, 905.
PERSOZ. — Métaphosphate. *Ann. chim. phys.*, LVI, 333.
RAMMELSBERG. — Phosphite. *Pogg. Ann.*, CXXXI, 372.
REYNOSO. — Phosphate. *Compt. rend.*, XXXIV, 795.
— Arsénite. *Compt. rend.*, XXXI, 68.
ROSE (H.). — Métaphosphate. *Traité de chimie analytique*, 1, 535. Paris (1859).
SALVÉTAT. — Couleur de l'orthophosphate. *Compt. rend.*, XLVIII, 295.
WINKELBLECK. — Nitrate. *Ann. der Pharm.*, XIII, 135.
WINCKLER. — Arséniosiliciure. *Journ. prakt. Chem.*, XCI, 208, et *Jahresb.*, 210 (1864).
WÜRTZ. — Hypophosphite. *Ann. Chim. Phys.* [3], XVI, 197.

ANTIMONIATE, ALUMINATE, CHROMATE, STANNATE.

BERZÉLIUS. — Stannate de protoxyde. *Traité de chimie.*
ELLIOT. — Aluminate; *Combinaison d'oxyde de chrome et de cobalt*, 33. Göttingen (1862).
FREESSE. — Chromate. *Pogg. Ann.*, CXL, 252 et *Jahresb.*, 271 (1869).
HEFFTER. — Antimoniate. *Pogg. Ann.*, LXXXVI, 418, et *Jahresb.*, 382 (1852).
MALAGUTI et SARZEAU. — Chromate. *Ann. chim. phys.* [3], IX, 431.

SILICATES, BORATE ET CARBONATES DE COBALT.

BRAUN. — Carbonates basiques. *Analyt. Zeitschrift*, VI, 76; *Jahresb.*, 293 (1867).
DEVILLE (H.). Carbonates hydratés. *Ann. chim. phys.*, XXXIII, 65; XXXV, 446.
FUCHS. — Silicate de cobalt. *Archiv. de Kastner*, V, 410.
ROSE (H.). — Carbonates basiques. *Pogg. Ann.*, LXXXIV, 551, et *Jahr.*, 306 (1851).
— Borate. *Ibid.*, LXXXVIII, 299, et *Jahr.*, 317 (1851).
SÉNARMONT (DE). — Carbonate neutre. *Ann. chim. phys.* [3], XXX, 129.
SETTERBERG. — Carbonates basiques. *Pogg. Ann.*, XIX, 55.
WINCKLER. — Réduction du *smalt* (silicate de cobalt). *Journ. prakt. Chem.*, XCI, 204, et *Jahresb.*, 208 (1864).

SELS DOUBLES DE COBALT ET D'AMMONIAQUE.

BERGLUND. — Sulfite de cobalt et d'ammoniaque. *Soc. chim.*, XXI, 212.
BRAUN. — Combinaison du chromate de cobalt avec le sel ammoniac. *Mémoires sur les composés ammoniacaux du cobalt*, 22. Göttingen (1862).
DEBRAY. — Phosphate de cobalt et d'ammoniaque. *Journ. de Pharm.* [3], XLVI, 121.
DEVILLE. — Carbonate de cobalt et d'ammoniaque. *Ann. chim. phys.* [3], XXXV, 450.
GLADSTONE et HOLMES. — Pyrophosphate. *Chemical Society Journ.* [2], IV, 1.
HAÜER (von). — Solubilité du sulfate de cobalt et d'ammoniaque. *Journ. prakt. Chem.*, LXXIV, 433; *Jahresb.*, 201 (1858).
MALAGUTI et SARZEAU. — Chromate de cobalt et d'ammoniaque. *Ann. chim. phys.* [3], IX, 431.
MARIGNAC. — Sulfate de cobalt et d'ammoniaque. *Formes cristallines*, 51. Genève (1855).
PERSOZ. — Métaphosphate. *Ann. chim. phys.* [2], LVI, 333.
RAMMELSBERG. — Iodate de cobalt et d'ammoniaque. *Pogg. Ann.*, XLIV, 561.
SÉNARMONT (DE). — Dichroïsme du sulfate double. *Ann. chim. phys.* [3], XXXI, 391.
— Carbonate double à 11 équivalents d'eau. *Ibid.* [3], XXX, 129.
TOPSÖE. — Séléniate de cobalt et d'ammoniaque. *Mémoire sur les composés du sélénium*, 40. Copenhague (1870).

SELS DOUBLES DE POTASSE ET DE COBALT.

Braun. — Nitrite de potasse et de protoxyde de cobalt. *Analyt. Zeitsch.*, VII, 330, et *Jahresb.*, 263 (1868).
Deville (H.). — Carbonate de potasse et de cobalt. *Ann. chim. phys.* [2], XXXIII, 90.
Erdmann. — Nitrite de potasse et de protoxyde de cobalt. *Journal für praktische Chemie*, XCVII, 397, et *Jaresbericht*, 248 (1868).
Fischer. — Nitrite de potasse et de peroxyde de cobalt. *Pogg. Ann.*, LXXIV, 124, et *Jahresb.*, 384 (1847).
Gauhe. — Nitrite de potasse et de sesquioxyde de cobalt. *Analytische Zeitschrift*, IV, 53, et V, 74.
Gibbs et Genth. — Nitrite de potasse et de sesquioxyde de cobalt. *Annalen der Pharmacie und Chemie*, CIV, 309.
Hauer (von). — Solubilité du sulfate de potasse et de cobalt. *Ann. der Pharm.*, XCVI, 126, *Jahresb.*, 310 (1855).
— Séléniate. *Académie de Vienne*, XXXIX, 136.
Murmann et Rotter. — Cristaux de sulfate de potasse et de cobalt. *Académie de Vienne*, XXXIV, 163.
Rose (H.). Nitrite de potasse et de sesquioxyde de cobalt. *Pogg. Ann.*, CX, 411.
— Carbonate de potasse et de cobalt. *Ibid.*, LXXXIV, 547, et *Jahresb*, 306 (1851).
Sadtler. — Sulfate de potasse et de cobalt. *Sillimann's Amer. Journ. of science* [2], XLIX, 192.
Saint-Evre. — Nitrite de potasse et de sesquioxyde de cobalt. *Compt. rend.*, XXXV, 552.
Schültze. — Sulfite de potasse et de cobalt. *Gazette d'Iéna*, I, 428; *Jahresb.*, 270 (1864).
Stromeyer. — Nitrite de potasse et de sesquioxyde de cobalt. *Ann. der Pharm.*, XCXVI, 220, et *Jahresb.*, 409 (1855).
Tobler. — Solubilité du sulfate de potasse et de cobalt. *Ann. der Pharm.*, XCXVI, 126, et *Jahresb.*, 310 (1855).
Topsöe. — Séléniate de potasse et de cobalt, *Séléniates*, 48. Copenhague (1870).

SELS DOUBLES DE COBALT ET DE SOUDE.

Braun. — Oxydes de cobalt et de soude. *Analytische Zeitschrift*, VII, 320.
— Nitrite de soude et de sesquioxyde de cobalt. *Ibid.*, 330.
Debray. — Phosphate de cobalt et de soude. *Journ. de pharm.* [3], XLVI, 119.
Deville (H.). — Carbonate de soude et de cobalt. *Ann. chim. phys.* [3], XXXIII, 75.
Maddrell. — Métaphosphate de cobalt et de zinc. *Ann. der Pharm.*, LXI, 57, et *Jahresb.*, 355 (1847 et 1848).
Sadtler. — Nitrite de soude et de sesquioxyde de cobalt. *Sillimann's Amer. Journ. of science* [2], XLIX, 196.
Schultze. — Sulfite de soude et de cobalt. *Gazette d'Iéna*, I, 428.

DIFFÉRENTS SELS DOUBLES.

Berglund. — Sulfite de cobalt et d'argent. *Soc. chim.*, XXI, 212.
Braun. — Chlorure de cobalt, d'étain et d'ammoniaque. *Mémoire sur les composés ammoniacaux du cobalt*, 34. Göttingen (1862).
Bunsen et Kirchhoff. — Sulfate de cobalt et de césium. *Pogg. Ann.*, CXIII, 337, et *Jahresb.*, 180 (1861).
Erdmann. — Nitrites triples. *Journ. prakt. Chem.*, XCVII, 385, et *Jahresb.*, 247 (1866).
Grailich. — Cristaux de chlorure de cobalt et de cadmium. *Recherches de cristallographie optique*, 87. Vienne et Olmutz (1858).
Hauer (von). — Chlorure de cobalt et de cadmium. *Acad. de Vienne*, XVII, 331.
Jörgensen. — Chlorure de cobalt et d'étain. *Ann. danoises*, V, 6 (1865).
Link. — Sulfate de cobalt et de zinc. *Ann. de Creit*, I, 32 (1790).
Rammelsberg. — Non-existence du sulfate double de lithium et de cobalt. *Jahresb.*, 394 (1847-1848).
Skey. — Phosphate de cobalt et de zinc. *Chemical News*, XXII, 61.
Stromeyer. — Nitrite triple de cobalt, plomb, potasse. *Ann. der Pharm.*, XCVI, 228, et *Jahresb.*, 411 (1858).
Wohl. — Sulfates polybasiques. *Chem. Centralblatt*, 308 (1855).

COMPOSÉS AMMONIACAUX DU COBALT.

COBALTAMINES.

BLOMSTRAND. — Formules de constitution des cobaltamines. *Deuts. Chem. Gesells.*, IV, 52.
BÖOEKER. — Ammoniaque et composés ammoniacaux. Göttingen, 1862.
BRAUN (C.). — Recherches sur les composés ammoniacaux du cobalt; extrait dans *Ann. der Pharm.*, CXXV, 153 et 197; CXXXII, 33; CXXXVIII, 109; CXLII, 50, et dans le *Jahresb.*
CLAUDET. — Chlorure purpuréocobaltique. *Philosophical Magazine* [4], II, 253.
CHRISTENSEN. — Maganifluorure chloropurpuréocobaltique. *Journ. prakt. Chem.* [2], XXXV, 161, et *Soc. chim.*, XLVIII, 350.
DANA. — Mesures cristallographiques. *Sillimann's Amer. Journ. of science* [2], XXIII, 261.
— Cristaux de nitrate roséocobaltique. *Ibid.*, 254.
ERDMANN. — *Journ. für prakt., Chem.* XCVII, 385.
FRÉMY. — Mémoire complet sur les composés ammoniacaux du cobalt. *Ann. chim. phys.*, XXXV, 257.
GENTELE. — *Journ. prakt. Chem.*, LXIX, 129.
GEUTHER. — Sulfite ammoniacobaltique. *Ann. der Pharm.*, CXXVIII, 157, et *Jahresb.*, 267 (1863).
GIBBS et GENTH. — *Sillimann's Amer. Journ. of science* [2], XXIII, 234 et 319; XXIV, 86.
GIBBS. — *Deuts. Chem. Gesells.*, IV, 790.
— Sels crocéocobaltiques et combinaisons hexatomiques, VI, 831.
GRÉGORY. — *Ann. der Pharm.*, LXXXVII, 125, et *Jahresb.*, 372 (1853).
HESSE. — *Ann. der Pharm.*, CXXII, 224.
JÖRGENSEN. — *Journ. prakt. Chem.*, XVIII, 209-245; XIX, 49-69; XXXV, 417-449.
— *Soc. chim.*, XLII, 555; XLVIII, 505.
KLOBB. — Permanganate lutéocobaltique et ses dérivés. *Soc. chim.*, XLVIII, 241.
KROK. — Différents sels substitués. *Actes de l'Universilé de Lund* (1870).
KÜNZEL. — Sulfites ammoniacobaltiques. *Jour. prakt. Chem.*, LXXII, 217.
— Nitrate de sesquioxyde. *Ibid.*, 209.
LIPPMANN et VORTMANN. — Combinaisons de bases organiques avec le chlorure de cobalt. *Deutsch. Chem. Gesells.*, II, 1069, et XII, 79, et *Soc. chim.*, XXXI, 561, et XXXII, 508.
MILLS. — *Jahresb.*, 264 (1868).
PARUMBARU. — Pyrophosphate roséocobaltique. *Deutsch. Chem. Gesells.*, XVIII, 326.
PERSOZ. — Phosphate roséocobaltique *Ann. chim. phys.* [3], LVI, 333.
ROGOJSKI. — *Compt rend.*, XXXIV, 186.
ROSE (FR.). — Mémoire détaillé sur les composés ammoniacaux du cobalt. Heidelberg (1871).
ROSE (H.). *Pogg. Ann.*, XX, 152.
SADTLER. — *Amer. Journ. of science* [2], XLIX, 198.
SCHIFF. — Sesquisulfate roséocobaltique. *Ann. der Pharm.*, CXXIII, 25, et *Jahresb.*, 201 (1862).
THENARD. — *Journ. de Schérer*, X, 426.
VORTMANN. — Chlorure mélanocobaltique. *Deutsch. Chem. Gesells.*, X, 1151, et *Soc. chim.*, XXX, 241.
WING. — *Amer. Journ. of science*, XLIX, 363.
WINKELBLECH. — *Ann. der Pharm.*, XIII, 263.
WITT (DE). — *Journ. prakt. Chem.*, LXXI, 239.

ANALYSE DES SELS DE COBALT.

BECQUEREL. — Déplacement du cobalt par les métaux. *Ann. chim. phys.* [3], LI, 105.
BERZÉLIUS. — Séparation du zinc et du cobalt. *Jahresb.*, XXI, 144.
CHANCEL. — Réaction caractéristique du cobalt. *Procès-verbaux des séances de l'Acad. de Montpellier* (1863).
CLASSEN. — Séparation du fer et du cobalt par l'oxalate de potasse. *Deuts. Chem. Gesells.*, X, 1315, et *Soc. chim.*, XXX, 309.
DIRWEL. — Séparation du nickel et du cobalt. *Compt. rend.*, LXXXIX, et *Soc. chim.*, XXXV, 648.
DONATH. — Dosage volumétrique du cobat et du nickel. *Deuts. Chem. Gesells.*, XII, (1868), et *Soc. chim.*, XXXIV, 617.
FISCHER. — Déplacement du cobalt par les métaux. *Pogg. Ann.*, t. IX, 266.
— Précipitation de l'azotate de cobalt et de potasse. *Ibid.*, LXXII, 477.
FLECK. — Séparation du cobalt et du nickel. *Zeitschrift für analyt. Chemie*, V, 399, et *Soc. chim.*, VII, 340.

FLEISCHER. — Dosage volumétrique du cobalt. *Journ. prakt. Chemie* (nouvelle série), II, 48 (1870).
FLEITMANN. — Décomposition de la solution de chlorure de chaux par le cobalt. *Ann. der Pharm.*, CXXXIV, 64.
GIBBS (W.). — Dosage du cobalt à l'état de cobalticyanure de mercure. *Sillimann's Amer. Journ. of science* [3], V, 115, et *Soc. chim.*, XX, 178.
ILINSKI et KNORRE (von). — Séparation du cobalt et du nickel. *Deuts. Chem. Gesells.*, XVIII, 699, et *Soc. chim.*, XLV, 529 (1886).
OTTO. — Différents procédés de séparation du cobalt des métaux qui l'accompagnent ordinairement. *Traité de chimie*, III, 13. Brunschwig (1860).
PHIPSON. — Séparation du cobalt et du nickel. *Compt. rend.*, LXXXIV, 1459, et *Soc. chim.* XXIX, 279.
REICHEL. — Moyen de reconnaître le cobalt en présence du nickel. *Zeitschrift für analytische Chemie*, XIX, 468, et *Soc. chim.*, XXXVI, 359 (1881).
RIVOT. — *Docimasie.*
ROSE (H.). — *Traité de chimie analytique.*
SAINT-EVRE. — Précipitation de l'azotite de cobalt et de potasse. *Ann. chim. phys.* [3], XXXVIII, 177.
SKEY. — Action du ferricyanure de potassium sur le cobalt, en solution ammoniacale. *Chemical News*, XV, 111, et *Jahresb.*, 850 (1867).
STROMEYER. — Précipitation de l'azotite de cobalt et de potasse. *Ann. der Pharm.*, XCVI, 218.
VOGEL. — Procédé spectral. *Deuts. Chem. Gesells.*, XII, 2313, et *Soc. chim.*, XXXIV, 549.
WACKENRODER. — Séparation du cobalt dans les minerais terreux. *Nouvelles Archives de Brandes*, XVI, 133.
WINKLER. — Dosage volumétrique du cobalt. *Zeitschrift für analytische Chemie*, III, 265 et 420; VIII, 48.

NICKEL

HISTORIQUE.

HYERNE. — Description de la niccolite (1694).
CRONSTEDT. — Analyse de la niccolite et découverte du nickel. *Académie des sciences scandinaves*, 293 (1751) et 38 (1754).

ÉTAT NATUREL ET MINERAIS.

ARFVEDSON. — Analyse de millérite. *Académie de Stockholm*, 427 (1822).
BAER. — Analyse de la pimélite. *Journ. prak. Chem.*, LV, 49.
BERGMANN. — Analyse de la disomose. *Journ. für prakt. Chem.*, LXXV, 224.
— Analyse de la bunsénite. *Jour. für prakt. Chem.*, 36 (1866).
BERTHIER. — Analyse de l'annabergite. *Ann. chim. phys.* [2], XIII, 52.
BERZELIUS. — Analyse de la disomose. *Acad. de Stockholm* (1820).
BRARD. — Breithauptite artificielle. *Zeitschrift für Krystallographie*, XII, 234 et *Soc. chim.*, XXXVII, 190 (1887).
BUCHNER et KAYSER. — Présence du nickel dans un schiste bitumeux. *Repertitorium*, XXII, 435.
CORNWAL. — Minerais de nickel. *Traité du Chalumeau*, 130 (trad. par Thoulet, Paris, (1876).
CRONSTEDT. — Découverte du nickel, analyse de la niccolite. *Académie des sciences scandinaves*, 293 (1751) et 38 (1754).
DANA'S SYSTEM. — Analyse de la disomose, 73 et 798.
— Analyse de l'annabergite, 560.
— Analyse de la millérite, 57.
— Analyse de la grunauïte, 48.
— Analyse de la genthite, 404.

Fulda et Körner. — Analyse de la morénosite. *Ann. der Pharm. und Chem.*, CXXXI, 217.
Garnier. — Minerais de la Nouvelle-Calédonie. *Compt. rend.*, LXXXII, 1453.
Genth. — Analyse de la millérite. *Sillimann's Amer. Journ.* [2], XXXIII, 195.
— Genthite, *Kelter u. Tiedemann's Monatsberichte*, III, 487.
Glocker. — Kupfernickel. *Journ. für prakt. chem.*, XII, 182.
Gmelin. — Nickel noir. *Traité de chimie*, 6e édit., III, 539.
Guignet et Ozorio. — Météorite de Lenarto et de Charcas. *Compt. rend.*, LXXXVII, 917, et *Soc. chim.*, XXVIII, 75 (1877).
Gurlt. — Kupfernickel. *Minéraux reproduits par voie sèche.* Freiberg (1857).
Hausmann. — Breithauptite artificielle. *Jahrber.*, 12 (1852).
Henry. — Présence de nickel dans l'eau minérale de Neyrac. *Jour. de Pharm.* [3], XXIV, 305 (1853).
Hofmann. — Analyse de la rammelsbergite. *Pogg. Ann.*, XV, 491.
Hunt. — Analyse de la genthite. *Report on the Prog. of the geol. Survey of Canada*, 507 (1863).
Kersten. — Analyse de l'annabergite. *Pogg. Ann.*, LX, 251.
Klaproth. — Analyse de la pimélite. *Traité*, II, 134.
Kobell (von). — Grunauïte. *Journ. prakt. Chem.*, 332.
Mazade. — Nickel dans eau minérale de Neyrac. *Compt. rend.*, XXXIV, 479.
Meissonier. — Minerais d'Espagne. *Compt. rend.*
Miller. — Millérite. *Phil. Magaz.*, VI, 104, XX, 378.
Pettersen. — Nickel dans pierre d'aimant. *Jahresb.*, 979 (1867).
Rose (H.). — Analyse de l'ullmanite. *Pogg. Ann.*, XV, 558.
Scheerer. — Analyse du kupfernickel. *Pogg. Ann.*, XXXXV, 292.
Schmidt. — Alipite. *Pogg. Ann.*, LVIV, 388.
Sillimann. — Analyse du nickel smaragd. *Sillimann's Ann. Journ.* [2], III, 407 (1847).
Smith et Brush. — Analyse du nickel smaragd. *Sillimann's Ann. Journ.*, XVI, 52 (1853).
Stromeyer. — Analyse de l'annabergite. *Schweiger's Journal für Chemie und Physik*, XXV, 220.
Zépharovich. — Corynite. *Acad. de Vienne*, LI, 117.

NICKEL MÉTALLIQUE ; PRÉPARATIONS, PROPRIÉTÉS, ÉQUIVALENTS.

Arndsten. — Aimantation du nickel. *Pogg. Ann.*, CIV, 606. *Ann. chim. phys.* [3], LXVI, 248.
Aubigny. — Equivalent. *Compt. rend.*, XCVII, 851, et *Soc. chim.*, XXXVII, 240 (1887).
Becquerel (A. et E.). — Electrolyse du sulfate. *Compt. rend.*, LV, 18.
— Magnétisme. *Compt. rend.*, XX, 1708 (1845).
Becquerel (H.). — Magnétisme du nickel comparé à celui du fer. *Ann. chim. phys.* [5], XVI, 227.
Berthier. — *Ann. chim. phys.* [2], XIII, 52 ; XXXIII, 49.
— Equivalent, t. XXV, 24.
Berzelius. — Purification. *Journ. de Schweiger*, XXXII, 156.
Brunner. — Densité. *Archives de Kastner*, XIV, 177.
Deville (H.). — Passivité. Purification du nickel commercial. *Ann. chim. phys.* [3], XLVI, 182.
Dulong. — Chaleur de combustion. *Mémoire posthume* publié par Cabart. *Ann. chim. phys.* [2], VIII, 183.
Dumas. — Équivalent. *Ann. chim. phys.* [3], LV, 129 (1859).
Erdmann (O. L.). — *Ueber das Nickel und Weiskupfer*, Leipzig (1827). *Journ., prakt. chim.*, VII, 249.
Erdmann et Marchand. — Équivalent. *Ann. der Pharm.*, LXXXII, 76.
Gay-Lussac. — Magnétisme du nickel. *Ann. chim. phys.* [2], XXV, 119 (1824).
Hankel. — Aimantation comparée du nickel. *Bulletin de la Société des sciences*, à Leipzig, II, 189 (1876).
Laurent. — Oxyde de carbone réducteur. *Ann. chim. phys.* [2], LXV, 425.
Lee. — Equivalent. *Berichte der deut. chem. Gesels.*, IV, 790 (1872).
Liebig et Woehler. — *Pogg. Ann.*, XXI, 284.
Liweing et Dewar. — Raies spectrales. *Ann. chim. phys.* [5], XXV, 196 (1882).
Marignac. — Équivalent. *Archives des sciences physiques et naturelles de Genève* (nouvelle série), I, 373 (1857).
Moissan. — Nickel pyrophorique. *Ann. chim. phys.* [5], XXI, 239 (1880).
Muller (W.). — Réduction du NiO par l'hydrogène. *Pogg. Ann.*, CXXXVI, 51 et *Jahresb.*, 252 (1869).

NICKLÈS. — Passivité du nickel. *Compt. rend.*, XXXVIII, 284 (1853).
RAMMELSBERG. — Densité. *Pogg. Ann.*, LXXVIII, 93, et *Jahresb.*, 282 (1849).
RAOULT. — Occlusion. *Compt. rend.*, LXXIV, 826.
REGNAULT. — Chaleur spécifique. *Ann. chim. phys.* [3], XLVI, 267 et LXIII, 20.
RICHTER. — *Ann. de Gehlen*, II, 61, III, 244 et 444, V, 699.
ROSE (G.). — Nickel métallique. *Pogg. Ann.*, CVII, 448, et *Jahresbericht*, 196 (1859)
ROTHHOF. — Equivalent. *Pogg. Ann.*, VIII, 184.
ROWLAND. — Aimantation du nickel. *Philos. Magaz.* [4], XLVI, 140 (1873).
RUSSEL. — Équivalent. *Chemical Soc. Journ.* [2], I, 58 (1863), et VII, 292 (1869).
SCHNEIDER. — Purification du nickel. Équivalent. *Pogg. Ann.*, CI, 387 et *Jahresb.*, 225 (1857
SCHRÖDER. — Densité. *Pogg. Ann.*, CVI, 226, et *Jahresb.*, 12 (1859).
SOMMARUGA. — Équivalent. *Académie de Vienne*, LIV, 2 et 50 (1866).
TERREIL. — Purification du nickel commercial. *Soc. chim.*, XXIII, 6 (1875).
THALÈN. — Raies spectrales. *Ann. chim. phys.* (4e série), XVIII, 234.
THOMPSON. — Fusion et densité du nickel. *Journal of arts.* London fev., 65 (1863), et *Jahresb.*, 727 (1863).
THOMSON. — Variation de la conductibilité du nickel. *Philosophical Magazine* [4], XV, 469.
TISSIER. — Action des acides sur le nickel. *Compt. rend.*, L, 106 (1860).
TOURTE. — Densité. *Nouvelles Annales de Gehlen*, VII, 442.
TUPPUTI. — *Ann. chim. phys.*, LXXVIII, 133; LXXIX, 153.
VERDET. — Pouvoir magnétique des dissolutions salines. *Ann. chim. phys.*, LII, 152.
VOGHTER. — Purification. *Analytische Zeitschrift*, VI, 18, et *Jahresb.*, 280 (1867).
WINKLER. — Fusion. *Dingler's Journ.*, CXXII, 175. *Soc. chim.*, XXVII, 186.
ZIMMERMANN. — Équivalent. *Lieb. Ann.*, CCXXXII, 324, et *Soc. chim.*, XXXVII, 185 (1887).

ALLIAGES.

BOUSSINGAULT. — Alliage nickel et fer. *Compt. rend.*, LXIV, 481, et *Soc. chim.*, XXVIII, 420 (1877).
CHRISTOFLE et BOUILHET. — Nickel et cuivre. *Soc. chim.*, XXVI, 419 (1876).
DAMOUR. — Amalgames de nickel. *Annales des mines* [3], XV.
GUIGNET et OZORIO. — Météorite nicklélifère. *Compt. rend.*, LXXXIII, 917. *Soc. chim.*, XXVIII, 75 (1877).
MOISSAN. — Amalgames. *Ann. chim. phys.* [5].
WŒHLER et MICHEL. — Nickel et aluminium. *Ann. der Chem. und Phar.*, CV, 102, et *Répertoire de chimie pure*, 50 (1861).

OXYDES, SULFURES, SÉLÉNIURES ET TELLURURES.

ARFVEDSON. — Sous-sulfure. *Pogg. Ann.*, I, 65.
— Monosulfure. *Acad. de Stockholm*, 427 (1822).
BAUBIGNY. — Oxyde salin. *Compt. rend.*, LXXXVII, 1022. Sulfure, XCIV, 961, 1183, 1251, 1417, 1473, 1595, 1715.
BAYLEY. — Composition de l'hydrate de peroxyde. *Chemical News*, XXXIX, 81.
DEBRAY. — Protoxyde cristallisé. *Comptes rendus*, LII, 985 (1861).
EBELMAN. — Protoxyde de nickel cristallisé. *Compt. rend.*, XXXIII, 526 (1851).
ERDMANN. — Oxydes. *Journ. prak. Chem.*, VII, 249.
FELLENBERG. — Sulfure NiS^3. *Pogg. Ann.*, L, 75.
FISCHER. — Hydrate de protoxyde. *Archives de Kastner*, XVI, 129.
GEITNER. — Sulfure Ni^3S^4. *Ann. der Pharm.*, CXXXIX, 354 (1864).
GENTH. — Protoxyde cristallisé. *Ann. der Pharm. und Chem.*, LIII, 139, et *Pogg. Ann.* LXXIV, 439.
GIBBS. — Monosulfure hydraté. *Ann. Journ.* [2], XXXVII, 346.
LASSAIGNE. — Hydrate de peroxyde. *Ann. chim. phys.* [2], XXI, 255.
LITTLE. — Séléniure de nickel. *Ann. der Pharm.*, CXII, 211, et *Jahresb.*, 93 (1859).
PROUST. — Hydrate de protoxyde. *Annales de Gehlen*, VI, 580.
RAMMELSBERG. — *Pogg. Ann.*, LIV, 551.
REGNAULT. — Protoxyde cristallisé. *Ann. chim. phys.* [3], LXII, 352.
— Monosulfure. *Ann. chim. phys.*, p. 280.
ROSE (H.). — Sous-sulfure. *Pogg. Ann.*, CX, 31, et *Jahresb.*, 643 (1860).
— Monosulfure. *Pogg. Ann.*, XLII, 540.

RUSSEL. — Oxydes. *Chemical Soc. Journ.*, I, 58 (1863).
SCHÖNBEIN. — Oxydes. *Journ. prak. Chem.*, XCIII, 35, et *Jahresb.*, 173 (1864).
SCHULTZE. — Réduction de l'hydrate de peroxyde. *Gazette d'Yéna*, I, 428.
SÉNARMONT. — Sulfure Ni^3S^4. *Ann. chim. phys.* [3], XXXIII, 165 (1851).
— Monosulfure. *Ann. chim. phys.*, XXX, 142 (1850).
TEICHMANN. — Hydrate de protoxyde. *Annales der Pharm.*, CLVI, 17.
VORSTER. — Action de l'ammoniaque sur le nickel *(Gœttingen)* (1861).
WACKENRODER. — *Nouvelles Archives de Brandès*, XVI, 551.
WERNICKE. — Hydrate de protoxyde à 2HO. *Pogg. Ann.*, CXLI, 122.
WICKE. — Hydrate de protoxyde et oxyde Ni^4O^7. *Zeitschr. für Chem.*, 86 (1865).
WINKELBLECH. — Sulfure de Ni. *Ann. der Pharm.*, XX, 36.
ZIMMERMANN. — Oxyde salin, Ni^3O^4. *Liebig's Annalen*, CCXXXII, 324, et *Soc. chim.*, XXXVII, 185.

FLUORURES, CHLORURES, BROMURES, IODURES.

BERTHEMOT. — Bromure. *Ann. chim. phys.*, XLIV, 389.
CLARKE. — Fluorure. *Amer. Journ.* [3], XII, 291.
ERDMANN. — Chlorure, iodure. *Journ. prakt. Chem.*, VII, 254.
LIPPMANN et G. VORTMANN. — Combinaison du NiCl avec l'aniline et l'alcool. *Académie de Vienne*, LXXVIII, 596.
MARIGNAC. — Chlorure. *Recherches sur les formes cristallines.* Genève, 21 (1855).
RAMMELSBERG. — Bromure. *Pogg. Ann.*, LV, 243.
ROSE (H.). — Chlorure. *Pogg. Ann.*, XX, 156 et XXVII, 117.

AZOTURE, PHOSPHURES, ARSÉNIURES, CARBURE ET SILICIURE.

BRARD. — Breipthauptite artificielle. *Zeitschr. für Krystallographie und Mineralogie*, XII, 234, et *Soc. chim.*, XXXVII, 190 (1886).
DESCAMPS. — Arséniure Ni^3As^4. *Comptes rendus*, LXXXVI, 1022.
DŒBEREINER. — Carbure de nickel. *Nouv. Trans.* [4], I, 293.
GARNIER et JANNETTAZ. — Phosphure Ni^6P^4. *Société minéralogique*, V, 35, et *Soc. chim.*, XXXIII, 630.
GLOCKER. — Arséniure. *Journ. prak. Chem.*, XII, 182.
GROVE. — Azoture. *Phil. Mag.*, XIX, 98.
GURLT. — Arséniure Ni^3As. *Minéraux reproduits artificiellement par voie ignée.* Freyberg, 35 (1857).
PÉBAL. — Carbure de nickel. *Lieb. Ann.*, CCXXXIII, 160, et *Soc. chim.*, XXXVII, 398 (1887).
ROSE (H.). — Phosphure Ni^3P^4. *Pogg. Ann.*, XXIV, 332.
ROSS et IRWING. — Graphite de nickel. *Ann. phil.*, XVIII, 62 et 149.
SCHENK. — Phosphure Ni^4P^4. *Chemical News*, XXVIII, 323, et *Soc. chim.*, XXI, 266.
SCHRÖTTER. — Phosphure Ni^3P^4. *Acad. de Vienne*, II, 304, et *Jahresb.*, 246 (1849).
STRUVE. — Phosphure Ni^3P^2. *Jahresb.*, 76 (1860).
VORSTER. — Azoture. *Jahresb.*, 310 (1861).
WINKLER. — Siliciure. *Journ. prakt. Chim.*, XCI, 204.
WŒHLER. — Arséniure Ni^3As. *Pogg. Ann.*, XXV, 302.

SULFATE, SULFITE, SÉLÉNITE, SÉLÉNIATE, TELLURATE.

BERGLUND. — Sulfite de nickel et d'ammoniaque. *Soc. chim.*, XXI, 213.
BERTHIER. — Sulfite basique. *Ann. chim. phys.*, XXV, 94.
BROOKE. — Cristaux de sulfate. *Pogg. Ann.*, VI, 196.
FORDOS et GÉLIS. — Hyposulfite. *Journ. de Pharm.* [3], IV, 333.
FULDA-KŒRNER. — Densité du sulfate. *Ann. der Pharm.*, CXXXI, 317.
GAY-LUSSAC. — Sulfate anhydre. *Journ. prakt. Chem.*, XI, 68.
HABERMANN. — Sulfate basique. *Monatshefte für Chem.*, V, 432, et *Soc. chim.*, XLIV, 121.
HAUER. — Solubilité du sulfate. *Académie de Vienne*, XXXIX, 305, et LIII, 2 et 221, et *Jahresb.*, 58 (1866) et 36 (1868).
LANG. — Propriétés thermiques du sulfate. *Jahresb.*, 6 (1866), 58 (1868).
LECOQ DE BOISBAUDRAN. — Différentes formes du sulfate. *Ann. chim. phys.* [4], IX, 193, et *Soc. chim.*, VIII, 3 et 65.

MARIGNAC. — Formes cristallines du sulfate. *Recherches sur les formes cristallines*. Genève, 42 (1855).
— Sel clinorhombique, 47.
— Séléniate. *Annales minéralogiques* [5], IX, 28.
MITSCHERLICH. — Sulfate bleu. *Pogg. Ann.*, XI, 326.
— Séléniate. *Pogg. Ann.*, XII, 144.
MUSPRATT. — Sulfite. *Ann. der Pharm.*, L, 259.
— Sélénite. *Chem. societ.*, II, 52.
PHILIPPS et COOPER. — Sulfate bleu quadratique. *Pogg. Ann.*, VI, 194.
PIERRE. — Sulfate bleu. *Ann. chim. phys.* [3], XVI, 252.
— Hyposulfite. *Pogg. Ann.*, LVI, 306.
— Sulfite. *Pogg. Ann.*, LXVII, 391.
RAMMELSBERG. — Hyposulfate. *Pogg. Ann.*, LVIII, 295.
REUSCH. — Propriétés optique et diathermique du sulfate. *Pogg. Ann.*, XCI, 317, et *Jahresb.*, 155 (1854).
TŒBLER. — Solubilité du sulfate. *Ann. der Pharm.*, XCV, 193 (1855).
TOPSOE. — *Étude sur les séléniates*, 31. Copenhague (1870).
— Séléniosulfate.

CHLORATE, BROMATE, IODATE.

CLARKE. — Iodate. *Amer. Journ.* [3], XIV, 280.
RAMMELSBERG. — Bromate. *Pogg. Ann.*, LV, 69.
— Periodate. *Pogg. Ann.*, CXXIXV, 514.
WACHTER. — Chlorate. *Journ. prakt. Chem.*, XXX, 321.

NITRITES, NITRATES, PHOSPHITES, PHOSPHATES, ARSÉNITES, ARSÉNIATES, ANTIMONIATES, CHROMATES.

BERGEMANN. — Arséniate $5\,NiO, AsO^5$. *Journ. prakt. Chem.*, LXXV, 239.
BERTHIER. — Analyse de l'annabergite. *Ann. chim. phys.* [2], XIII, 52.
— Carbonate basique. *Ann. chim. phys.*, 61.
BRAUN. — Sulfocarbonate. *Soc. chim.*, XII, 252.
COLORIANO. — Arséniate $4\,NiO, HO, AsO^5$.
— — $5\,NiO, 3\,HO, 2\,AsO^5$.
— — $3\,NiO, 2\,HO, 2\,AsO^5$.
— — $2\,NiO, HO, AsO^5 + 2\,HO$.
(Thèse pour le doctorat, Paris (1886), 35, et *Soc. chim.*, XXXV, 241).
DEVILLE (H.). — Carbonate hydraté. *Ann. chim. phys.*, XXXV, 446 (1852).
FRESSE. — Chromate basique. *Pogg. Ann.*, CXL, 250 (1869).
GIRARD (A.). — Arsénite. *Compt. rend.*, XXXIV, 918 (1851).
HABERMANN. — Nitrate basique. *Monatshefte für chemie*, V, 432, et *Soc. chim.*, XXXIV, 121.
HAMPE. — Sous-nitrite. *Ann. der Pharm.*, CXXV, 343, et *Jahresb.*, 162 (1863).
HAUSSMANN. — Arséniate $4\,NiO, AsO^5$. *Cristallographie métallurgique*, Gœttingen, 50 (1852).
HEFFTER. — Antimoniate. *Pogg. Ann.*, LXXXVI, 446 (1852).
LANG. — Nitrite neutre. *Jahresb.*, 100 (1862) (publication originale, (1860).
LEFORT. — Carbonate basique. *Journ. de pharm.* [3], XV, 21 (1847).
MADDRELL. — Métaphosphate. *Ann. der Pharm.*, LXI, 58 (1847).
MALAGUTTI et SARZEAU. — Chromate basique. *Ann. chim. phys.* [3], IX, 431.
MARIGNAC. — Cristaux de nitrate. *Annales minéralogiques* [5], IX, 31.
MERMET. — Sulfocarbonate. *Soc. chim.*, XXIV, 435.
ORDWAY. — Nitrate. *Amer. Journ.* [2], XXVII, 14.
RAMMELSBERG. — Hypophosphite. *Deutsch. Chem. Gesell.*, V, 494.
— Phosphite. *Pogg. Ann.*, CXXXI, 369 (1867).
— Orthophosphate. *Pogg. Ann.*, LXVIII, 383.
REYNOSO. — Pyrophosphate. *Compt. rend.*, XXXIV, 795 (1852).
— Arsénite. *Compt. rend.*, XXXI, 68 (1850).
ROSE (H.). — Hypophosphite. *Pogg. Ann.*, XII, 91.
— Phosphite. *Pogg. Ann.*, IX, 41.
— Métaphosphate. *Traité de chimie analytique*, Paris, I, 535 (1859).
— Carbonate basique. *Pogg. Ann.*, LXXXIV, 583 (1851).
SCHMIDT. — Chromate basique. *Ann. der Pharm.*, CLVI, 19.
SCHWARZENBERG. — Pyrophosphate. *Ann. der Pharm.*, LXV, 158, et *Jahresb.*, 350 (1848).

SÉNARMONT. — Carbonate neutre anhydre. *Ann. chim. phys.* [3], XXX, 138 (1850).
SETTERBERG. — Carbonate basique. *Pogg. Ann.*, XIX, 56.
STOKES. — Chromate basique. *Archives de Kastner*, XIII, 191.
WURTZ. — Hypophosphite. *Ann. chim. phys.* [3], XVI, 198.

COMBINAISONS DES SELS DE NICKEL AVEC L'AMMONIAQUE

ET SELS DOUBLES DE NICKEL ET D'AMMONIAQUE.

BŒTTINGER. — Sulfite triammoniacal. *Ann. der Pharm.*, LI, 406.
CHANCEL. — Phosphate de nickel et d'ammoniaque. *Anal. chim. qualitative*, Paris, 260 (1862).
DEBRAY. — Phosphate de nickel et d'ammoniaque. *Compt. rend.*, LIX, 130 (1864).
DEVILLE. — Carbonate de nickel et d'ammoniaque. *Ann. chim. phys.* [3], XXXV, 452 (1852).
ERDMANN. — Sulfate ammoniacal. *Journ. prakt. Chem.*, VII, 249.
— Chlorure ammoniacal. *Journ. prakt. Chem.*, I, 66, et XIX, 445.
— Nitrate et nitrite diammoniacal. *Journ. prakt. Chem.*, XCVII, 395.
HANTZ. — Combinaison du chlorure de nickel et du chlorhydrate d'ammoniaque. *Ann. der Pharm.*, LXVI, 283 (1847).
HAUER (von). — Sulfate de nickel et d'ammoniaque. *Journ. prakt. Chem.*, LXXIV, 33 (1855).
— Séléniate de nickel et d'ammoniaque. *Acad. de Vienne*, XXXIX, 839 (1860).
JŒRGENSEN. — Chlorure de nickel et chlorhydrate d'ammoniaque. *Gmelin Kraut's Handbuch der Chem.*, Heidelberg, 1875, 6e édit., III, 560.
LAURENT. — Nitrate ammoniacal. *Ann. chim. phys.* [3], XXXVI, 353.
MALAGUTI et SARZEAU. — Chromate ammoniacal. *Ann. chim. phys.* [3], IX, 431.
MARIGNAC. — Sulfate de nickel et d'ammoniaque. *Formes cristallines*, 52.
MURMANN et ROTTER. — Cristaux de sulfate de nickel et d'ammoniaquo. *Académie de Vienne*, XXXIV, 135.
PERSOZ. — Phosphate ammoniacal. *Ann. chim. phys.*, LVI, 333.
RAMMELSBERG. — Hyposulfite diammoniacal. *Pogg. Ann.*, LVI, 306.
— Sulfite triammoniacal. *Pogg. Ann.*, LXVII, 245.
— Hyposulfate triammoniacal. *Pogg. Ann.*, LVIII, 295.
— Bromure triammoniacal. *Pogg. Ann.*, LV, 243.
— Bromate. *Pogg. Ann.*, LV, 69.
— Iodure diammoniacal. *Pogg. Ann.*, XLVIII, 119.
— Iodure triammoniacal. *Pogg. Ann.*, XLVIII, 119.
— Iodate. *Pogg. Ann.*, XLIV, 562.
ROSE (F.). — Chlorure ammoniacal. *Combinaisons ammoniacales*, 27. Heidelberg (1871).
ROSE (H.). — Chlorure triammoniacal. *Pogg. Ann.*, XX, 155.
SCHLOSSBERGER. — Oxydes de nickel ammoniacaux. *Ann. der Pharm.*, CVII, 21 (1858).
SCHMIDT. — Chromate ammoniacal. *Ann. der Pharm.*, CLVI, 19.
SCHWARZ. — Combinaison du nitrate de nickel ammoniacal et du chlorure de nickel ammoniacal. *Acad. de Vienne*, 272 (1850).
SÉNARMONT. — Sulfate de nickel et d'ammoniaque. *Ann. Chim. phys.* [3], XXIII, 391 (1851).
THOMSON. — Sulfate de nickel et d'ammoniaque. *Chemische Centralblatt*, 957 (1863).
TÖBLER. — Sulfate de nickel et d'ammoniaque. *Ann. der Pharm.*, XCV, 193 (1855).
TOPSÖE. — Séléniate de nickel et d'ammoniaque. *Séléniates*, 39. Copenhague (1870).
TUPPUTI. — *Ann. chim. phys.* [2], LXXVIII, 133, et LXXIX, 153.

DIFFÉRENTS SELS POLYBASIQUES.

BAUBIGNY. — Nitrite triple de nickel, plomb et potassium. *Compt. rend.*, CVII, 685 (octobre 1888).
BERZELIUS. — Fluorure de nickel et de silicium. *Pogg. Ann.*, I, 198.
BROOKE. — Sulfate de nickel et de potasse. *Ann. phil.*, XXII, 438.
CLARKE. — Fluorure de nickel et d'argent. *Amer. Journ.* [3], XII, 291.
DEBRAY. — Phosphate tribasique de nickel et de soude. *Compt. rend.*, LIX, 40 (1864).
DEVILLE. — Carbonate de nickel et de potasse. *Ann. chim. phys.* [3], XXXIII, 96 (1851).
ERDMANN. — Nitrite de nickel et de baryte. *Journ. prakt. Chem.*, XCVII, 387 (1866).
— Nitrite de nickel, de potasse et de baryte. *Journ. prakt. Chem.*, XCVII, 387 (1866).
— Nitrite de nickel, de potasse et de strontiane. *Journ. prakt. Chem.*, XCVII, 387 (1866).
— Nitrite de nickel, de potasse et de chaux. *Journ. prakt. Chem.*, XCVII, 387 (1866).
FISCHER. — Nitrite de nickel et de potasse. *Pogg. Ann.*, LXXIV, 115 (1847).

Grailich. — Chlorure de nickel et de cadmium. *Recherches cristallographiques*, 95. Vienne (1858).
Hampe. — Nitrite de nickel et de potasse. *Ann. der Pharm.*, CXXV, 346 (1863).
Hauer (von). — Sulfate de nickel et de potasse. *Journ. prakt. Chem.*, LXXIV, 433 (1858).
— Séléniate de nickel et de potasse. *Acad. de Vienne*, XXXIX, 305 (1860).
— Chlorures de nickel et de cadmium. *Acad. de Vienne*, XVII, 348 (1855).
Jörgensen. — Chlorure de nickel et d'étain. *Annal. danoises*, nos 5, 6 (1865).
Kunzel. — Nitrite de nickel, de potasse et de chaux. *Analytische Zeitschrift*, III, 161 (1864).
Lang. — Nitrite de nickel et de potasse. *Ann. der Pharm.*, CXXV, 346 (1863).
Maddrell. — Métaphosphate de soude et de nickel. *Ann. der Pharm.*, LXI, 56.
Marignac. — Fluorures de nickel et d'étain. *Ann. minéralog.*, XV, 262 (1859).
— Fluorure de nickel et de silicium. *Ann. minéralog.*, XV, 262 (1859).
Murmann et Rotter. — Sulfate de nickel et de potasse. *Acad. de Vienne*, XXXIV, 156.
Pierre (Is.). — Sulfate de nickel et de zinc. *Ann. chim. phys.* [3], XVI, 253.
Rammelsberg. — Sulfate de nickel et de potasse. *Chim. cristallographique*, Berlin, 242 (1855).
Rath (von). — Séléniate de nickel et de potasse. *Pogg. Ann.*, CXV, 487.
Rose (H.). — Carbonate de nickel et de potasse. *Pogg. Ann.*, LXXXIV, 566.
— Phosphate de nickel et de magnésie. *Pogg. Ann.*, LXXXIV, 566.
Sénarmont (de). — Sulfate de nickel et de potasse. *Ann. chim. phys.* [3], XXXIII, 391 (1851).
Töbler. — Sulfate de nickel et de potasse. *Ann. der Pharm.*, XCV, 193 (1855).
Vohl. — Sulfates polybasiques. *Ann. der Pharm.*, XCVII, 57 (1855).
Weber. — Fluorure de nickel et de titane. *Pogg. Ann.*, CXX, 282 (1863).

MÉTALLURGIE ET APPLICATIONS DU NICKEL.

Christofle et Bouilhet. — *Compt. rend.*, LXXXIII, 39, et *Soc. chim.*, XXVI, 419 (1876).
Erdmann. — *Sur le nickel et l'alliage blanc de nickel et de cuivre*, Leipzig (1827), et *Journ. prakt. Chem.*, VII, 249.
Fleitmann. — *Deuts. chem. Gesells.*, 454 (1879), et *Soc. chim.*, XXXII, 454.
Gard. — Fonte de nickel. *Amer. Journ.* [3], XIV, 274.
Garnier. — Minerais de la Calédonie. *Compt. rend.*, LXXXII, 1453.
Keith. — Nickélisation. *Gazette allemande industrielle*, 58 (1872).
Laugier. — Séparation de l'arsenic. *Ann. chim. phys.*, IX, 267.
Louyet. — Méthode de Birmingham. *Institut.*, 206 (1849).
Patera. — *Gazette autrichienne de métallurgie* (1855), nos 48 et 49. *Journ. prak. Chem.* LXVII, 14.
Riche. — Action physiologique du nickel. *Journ. de pharm.*
Stolba. — Dépôt de nickel par réduction. *Dingler's Journ.*, CXXII, 396.
Wagner. — *Hüttenmann Zeitung*, XXXIX, 139 et 189.
Wöhler. — Séparation de l'arsenic. *Pogg. Ann.*, VI, 227.
Wiggin. — Patente anglaise du 10 mars 1880.
Winkler. — Fusion du nickel. *Dingler's Journ.*, CXXII, 175, et *Soc. chim.*, XXVII, 186

ANALYSE DES SELS DE NICKEL.

Baubigny. — Précipitation des sels de nickel par l'acide sulfhydrique. *Compt. rend.*, XCIV, 961, 1183, 1417, 1595, et XCV, 34, et *Soc. chim.*, XXXVIII, 502.
— Nitrite de Ni, K. Pb. *Compt. rend.*, CVII, 686 (octobre 1888).
Becquerel (A.). — Réduction des sels. *Compt. rend.*, LV, 18.
Braun. — Action des sulfocarbonates. *Soc. chim.*, XII, 252.
Bunsen. — Analyse pyrognostique. *Ann. der Pharm.*, CXXXVIII, 257, et *Jahresb.*, 780 (1866).
Clarke. — Précipitation du Ni par le ferro et le ferricyanure de potassium. *Sillimann's Amer. Journ.* (juillet 1869). *Anal. Zeits.*, IX, 383.
Classen. — Dosage par l'oxalate. *Deuts. chem. Gesells.*, 1315 (1877).
— Séparation de divers métaux par l'électrolyse. *Deuts. Chem. Gesells.*, XVII, 2467, et *Soc. chim.*, XXXIV, 268 et 269.
Classen et Reiss. — Dosage électrolytique. *Deuts. Chem. Gesells.*, 1624 (1881).
Claye et Deus. — Séparation de Zn et Ni. *Anal. Zeits.*, X, 397.
Demarçay. — Caractères des oxydes. *Ann. der Pharm.*, II, 254.
Deville. — Caractères du carbonate. *Ann. chim. phys.* [3], XXXV, 446.
Erdmann. — Nitrite triple. *Journ. prakt. Chem.*, XCVII, 387 (1866).

FISCHER. — Réduction des sels de nickel par le cadmium et l'étain. *Pogg. Ann.*, IX, 265; XXII, 495.
FLAJOLOT. — Séparation de Cu et Ni. *Ann. chim. phys.* [3], XXXIX, 460.
FLEISCHER. — Dosage volumétrique. *Analyl. Zeits.*, X, 219.
FRÉSÉNIUS. — Précipitation du sulfure. *Journ. prakt. Chem.*, LXXXII, 261.
— Vérification de la méthode de Tamm. *Analyt. Zeits.*, XI, 425.
FRÉSÉNIUS et BERGMANN. — Dosage électrolytique. *Analyl. Zeits.*, XIX, 314.
FUCHS. — Action du carbonate de chaux sur les sels de nickel. *Ann. de Schweiger*, LXII, 191.
GAUHE. — Dosage du nickel à l'état de sulfate. *Analyt. Zeitsch.*, IV, 190.
GENTH. — Essai du nickel au chalumeau. *Ann. der Pharm.*, LX, 208.
GIBBS. — Sels de nickel. *Sillimann's Amer. Journ.* [2], XLIV, 213.
— Précipitation du sulfure par l'hyposulfite de soude. *Sillimann's Amer. Jour.*, XXXVII, 346, et *Jahresb.*, 163 (1864), et *Soc. chim.*, IV, 355 (1865).
— Dosage volumétrique. *Analyt. Zeitsch.*, VII, 259.
— Séparation de Zn et Ni. *Analyt. Zeitsch.*, III, 332.
ILINSKI et KNORE. — Action du β-nitrosonaphtol. *Deutsch. Chem. Gesell.*, XVIII, 699.
KUNZEL. — Nitrites simples. *Analyt. Zeitsch.*, III, 161 (1864).
— Dosage volumétrique. *Analyt. Zeitsch.*, II, 373.
LANG. — Nitrite de nickel et de potasse. *Ann. der Pharm.*, CXXV, 346 (1863).
LAUGIER. — Précipitation de l'oxalate de nickel. *Ann. Chim. Phys.* [2], IX, 267.
LIEBIG. — Précipitation du cyanure de nickel. *Ann. der Pharm.*, LXXXVII, 128, et *Jahresb.*, 175 (1853).
MERMET. — Coloration par les sulfocarbonates. *Soc. chim.*, XXIV, 433.
MYERS. — Réduction par le sulfhydrate de potassium. *Deutsch. chem. Gesell.*, 440 (1873).
OSBORNE. — Modification à la méthode de Schmidt et Brunner. *Amer. Journ. of Science*, VI, 149. *Soc. chim.*, XLIII, 80 (1885).
POPP. — Action du chlore sur les sels de nickel, CXXXI, 363, et *Jahresb.*, 275 (1864).
RUSSEL. — Calcination de l'oxyde de nickel. *Analyt. Zeitsch.*, II, 473.
SCHMIDT et BRUNNER. — Séparation de Ni et Zn. *Analyt. Zeitsch.*, X, 200.
STOLBA. — Séparation du Ni des métaux alcalins. *Analyt. Zeitsch.*, IX, 100.
TAMM. — Séparation de Mn et Ni. *Chem. News.*, XIV, 37.
TEICHMANN. — Précipitation du protoxyde de nickel par la potasse. *Ann. der Pharm.*, CLVI, 17.
TUPPUTI. — Caractères des sels. *Ann. chim. phys.* [2], LXXVIII, 133, et LXXIX, 153.
WICKE. — Dosage volumétrique. *Analyt. Zeitsch.*, IV, 424.
WILDE. — Séparation et dosage de Cu et Ni. *Soc. chim.*, 82 (1862).
WŒHLER. — Séparation du Zn et du Ni. *Ann. der Pharm.*, LXXXIX, 376.



TABLE DES MATIÈRES

COBALT

COMBINAISONS AVEC LES MÉTALLOIDES.

COMPOSÉS BINAIRES.

COMPOSÉS TERNAIRES.

COMPOSÉS QUATERNAIRES.

COMBINAISONS AMMONIACALES DU COBALT.

SELS A QUATRE ÉQUIVALENTS D'AMMONIAQUE.

SELS A CINQ ÉQUIVALENTS D'AMMONIAQUE.

SELS A SIX ÉQUIVALENTS D'AMMONIAQUE.

ANALYSE DES COMPOSÉS DU COBALT.

SÉPARATION DU COBALT DES AUTRES MÉTAUX.

NICKEL

PRÉPARATION DU NICKEL.

COMBINAISONS DU NICKEL AVEC LES MÉTAUX.

ALLIAGES.

COMBINAISONS AVEC LES MÉTALLOIDES.

I. — Composés binaires.

II. — COMBINAISONS TERNAIRES ET QUATERNAIRES.

COMBINAISONS DES SELS DE NICKEL ET DE L'AMMONIAQUE.

MÉTALLURGIE DU NICKEL.

ANALYSE DES SELS DE NICKEL.

SÉPARATION DU NICKEL DES MÉTAUX.

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES.



17604. — Imprimeries réunies, A, rue Mignon, 2, Paris.